TREIZIÈME SÉRIE
des ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE

ANNALES
DE PHYSIQUE

PAR MM.

MAURICE DE BROGLIE, ALFRED KASTLER,

RENÉ LUCAS ET GUSTAVE RIBAUD

TOME 5
— 1960 —

MASSON ET C[ie], ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, PARIS, VI[e]

Publiées avec le concours du Centre National de la Recherche Scientifique.

NÉCROLOGIE

Jean CABANNES

Le 31 octobre 1959, Jean Cabannes s'est éteint dans sa propriété des Lecques dans le Var. C'est le jour des morts que sa famille, ses amis, ses élèves devaient l'accompagner à sa dernière demeure au cimetière de Saint-Cyr-sur-Mer où il repose dans ce Midi méditerranéen dont il est issu, qu'il a tant aimé et où s'est déroulée une grande partie de sa féconde carrière.

L'œuvre scientifique de Jean Cabannes et sa forte personnalité dominent l'Optique et la Spectroscopie françaises du milieu de ce siècle. Formé à l'école des grands maîtres qu'étaient Aimé Cotton et Charles Fabry, il devait se révéler lui-même comme un chef d'école remarquable. Avant de venir achever sa carrière à Paris, il devait prouver d'une manière éclatante, dans ce laboratoire de physique de Montpellier dont il a fait rayonner le renom, qu'il est possible d'accomplir une œuvre remarquable en province et d'y former une grande équipe de recherche. Tous les physiciens français qui travaillent de nos jours en optique ou en spectroscopie, même lorsqu'ils n'ont pas eu la chance d'être ses élèves directs, se sentent ses disciples et lui doivent beaucoup. Son œuvre scientifique personnelle est d'une grande richesse : si son nom reste principalement attaché à la découverte expérimentale au laboratoire de la diffusion moléculaire de la lumière et à son étude approfondie, il n'en est pas moins vrai que l'étude de l'effet Raman dans les fluides et dans les cristaux, celle de l'ozone atmosphérique et celle de la lumière du ciel nocturne lui doivent des contributions essentielles. Mais malgré cette diversité apparente, l'œuvre de Jean Cabannes reste d'une grande unité ; un lien logique en unit les différentes parties. Elle témoigne d'une remarquable continuité due tantôt à l'identité des méthodes d'investigation dans des domaines de recherche différents, tantôt à ce fil d'Ariane que sont en physique la théorie moléculaire et l'idée de l'anisotropie des molécules développées par Aimé Cotton et portées à un haut degré de perfection par Jean Cabannes.

Né à Marseille en 1885, Jean Cabannes, après des études au lycée (Nice, devait entrer en 1906 à l'Ecole normale supérieure. Obligé (retourner dans le Midi pour raison de santé, il acheva ses études à Faculté de Marseille où il devint l'élève de Charles Fabry dont il deva retrouver le laboratoire après avoir passé l'agrégation et accompli so service militaire. C'est ce maître qui lui suggéra le sujet de recherch auquel il se consacra durant toute sa carrière et qui le fit connaît dans le monde scientifique : l'étude de la diffusion moléculaire de lumière. Lord Rayleigh, au début du siècle, venait de trouver l'expl cation d'un phénomène naturel admiré par les hommes depuis qu'il vivent sur terre : la lumière bleue du ciel diurne. Eclairée par lumière du soleil, chaque molécule de l'atmosphère devient un pet dipôle électrique, une petite antenne qui rayonne l'énergie reçue dan toutes les directions, et c'est la lumière diffusée par ces myriades d molécules que nous observons lorsque nous regardons le ciel. Sa tein bleue, sa remarquable polarisation se trouvent ainsi expliquées, et théorie de Lord Rayleigh qui permet de calculer l'intensité de lumière diffusée par une molécule unique, nous fournit le moyen d compter les molécules (de déterminer le nombre d'Avogadro) en mesu rant la brillance du ciel. Mais tandis que la brillance de ce ciel est éle vée à cause du nombre prodigieux de molécules qui y contribuent, l théorie faisait prévoir pour l'intensité du phénomène de diffusion molé culaire de la lumière par les gaz enfermés dans l'enceinte d'un labora toire des valeurs si faibles que leur étude paraissait sans espoir. Il fa lait la hardiesse de Fabry, l'habileté et la sagacité de Jean Cabanne pour établir la réalité du phénomène en éliminant rigoureusemen toutes les causes de lumière parasite. En 1914, Cabannes pouva annoncer pour la première fois le succès de l'expérience qu'il fut oblig d'abandonner aussitôt pour répondre à l'appel de la patrie en guerr et pour participer sous la direction d'Aimé Cotton à la mise au poin des méthodes de repérage par le son des batteries ennemies, méthode qui devaient se révéler si utiles sur le front. Rendu à la vie civile e 1919 et nommé maître de conférences à la Faculté de Montpellier Cabannes y reprit et y approfondit ses expériences, seul d'abord pou achever sa thèse, puis avec ses élèves Granier, Gauzit et Daure pou aboutir à cette magnifique synthèse sur la diffusion moléculaire de l lumière dont il a consigné les résultats dans le livre des Presses uni versitaires de 1929 qui devait devenir le livre de chevet de tous les spé cialistes de cette question. La contribution personnelle essentielle d Cabannes a été la mise au point de méthodes photométriques et pola rimétriques rigoureuses qui lui ont permis de mesurer avec précision l'intensité et le degré de polarisation de la lumière diffusée par le molécules des différents gaz et d'obtenir une riche moisson de résul tats. Lord Rayleigh avait déjà montré que l'anisotropie des molécule est une cause de dépolarisation de la lumière qu'elles diffusent et qu



Jean CABANNES

l'étude expérimentale de cette dépolarisation donne des renseignements sur cette anisotropie. Il était réservé à CABANNES d'établir que cette anisotropie accroît aussi, dans des proportions importantes, l'intensité de la lumière diffusée par un gaz. La formule ainsi rectifiée donnant la valeur correcte de l'intensité de la lumière diffusée par un gaz anisotrope est connue universellement sous le nom de formule de RAYLEIGH-CABANNES. Un des plus beaux hommages rendu à l'œuvre de CABANNES a été, dès 1922, la publication d'un livre paru aux Indes sous le titre *Molecular diffraction of light*. L'auteur de ce livre, encore peu connu, était Sir C. V. RAMAN qui, en s'inspirant de cette œuvre, devait découvrir six années plus tard, en collaboration avec R. S. KRISHNAN, le phénomène remarquable de la diffusion de la lumière avec changement de longueur d'onde, phénomène connu aujourd'hui sous le nom d'« effet Raman ». Cette découverte allait donner à Jean CABANNES et à ses collaborateurs l'occasion d'un renouveau de leurs travaux. Après avoir établi avec Yves ROCARD la théorie classique de cet effet qu'on peut considérer comme résultant d'un battement entre l'onde lumineuse incidente et les vibrations moléculaires, Jean CABANNES a tiré lui-même des conclusions fécondes de cette théorie et il a entrepris à Montpellier, secondé par Pierre DAURE et Auguste ROUSSET, l'étude systématique des raies Raman des gaz, des liquides et des cristaux, par la mesure précise des fréquences, des intensités et des facteurs de dépolarisation des raies Raman. Faisant appel à la théorie mentionnée — qui devait être transposée par PLACZEK dans le langage de la mécanique quantique — comme à un guide précieux, Jean CABANNES et ses élèves ont pu établir les relations qui lient l'état de polarisation des raies Raman à la symétrie des vibrations moléculaires. L'application de ces méthodes aux cristaux par Jean CABANNES lui-même, par Charles BOUHET, Jean-Paul MATHIEU et Lucienne COUTURE, a ouvert à l'Optique et à la Dynamique cristallines un nouveau et vaste champ de recherches.

Revenant à l'origine des travaux sur la diffusion moléculaire, Jean CABANNES devait s'intéresser, d'une part, à la valeur absolue de l'intensité de la lumière diffusée par les molécules en vue de déterminer la valeur exacte du nombre d'Avogadro et d'autre part, à la lumière diffusée par l'atmosphère terrestre. Cette dernière étude devait l'amener à étudier l'absorption atmosphérique et à y distinguer l'absorption due à la diffusion moléculaire de l'absorption sélective des gaz de l'atmosphère. C'est en suivant cette voie qu'il devait reprendre une question chère à son maître Charles FABRY, l'étude des bandes de l'ozone révélées par la lumière diffusée et qu'il devait mettre au point avec son ami Jean DUFAY une méthode originale permettant de doser l'ozone et de déterminer sa répartition en altitude.

L'étude des sources de lumière très faibles avait amené Jean CABANNES et Pierre DAURE à poser à Jean COJAN, directeur technique de la Société

générale d'Optique, le problème de la construction de spectrographes de grande luminosité. La réalisation accomplie par Cojan fut remarquable et permit à Cabannes et à ses collaborateurs, non seulement de disposer des meilleurs spectrographes de cette époque pour l'étude de l'effet Raman, mais encore de tirer parti de ces appareils pour analyser le spectre de la faible lumière du ciel nocturne. S'associant à Jean Dufay, directeur des Observatoires de Lyon et de Haute Provence, Jean Cabannes devait obtenir dans ce domaine des résultats remarquables et identifier notamment la raie jaune du ciel nocturne avec la raie du sodium. Cette activité lui donnait l'occasion de fuir la ville et de se retremper dans la solitude des Observatoires, au Pic du Midi ou en Haute Provence, mais c'était encore pour y travailler.

L'œuvre remarquable de Jean Cabannes dans le domaine de la recherche ne doit pas nous faire oublier les services éminents qu'il a rendus à l'enseignement supérieur. Pour lui, les deux activités étaient inséparablement liées. A Montpellier déjà, il a parfois trouvé les tâches d'enseignement bien lourdes, mais il n'a jamais essayé de s'y soustraire, il s'y est adonné avec passion. Comme exemple de sa conscience professionnelle dans l'accomplissement des moindres tâches, je voudrais citer la qualité des problèmes d'agrégation qu'il a eu l'occasion de composer et que le *Bulletin de l'Union des Physiciens* nous a conservés. Un problème d'agrégation posé par Cabannes n'a rien de banal, il n'est pas inventé pour les besoins de la cause. C'est au contraire un petit chef-d'œuvre qui met sous une forme classique et didactique une question d'actualité de la physique. Ainsi, l'examinateur peut non seulement juger le candidat, il contribue à l'instruire.

Appelé à Paris en 1937 et désigné pour succéder quelques années plus tard à Aimé Cotton comme directeur du Laboratoire des Recherches physiques et comme professeur à la Sorbonne, Jean Cabannes a maintenu la grande tradition de ce laboratoire où il a eu la joie de diriger les belles thèses d'Optique de Robert Lennuier et de Jean-Louis Cojan. A Paris, avec les honneurs, les lourdes tâches se sont accumulées : Jean Cabannes a été membre des Jurys de Concours, professeur à l'Ecole des Beaux-Arts, doyen de la Faculté des Sciences pendant une période difficile, membre du Comité consultatif des Universités, président de la section d'Optique et du groupe de Physique au Centre national de la Recherche scientifique, membre du Comité de Rédaction des *Annales de Physique*, chargé de missions à l'Etranger au service des Relations culturelles. A ce dernier titre, c'est tantôt en Grande-Bretagne, au Canada et dans les Pays Scandinaves, tantôt dans les pays de culture latine, Italie, Espagne, Amérique du Sud, tantôt dans les Pays du Moyen- et Extrême-Orient, Liban et Syrie, Égypte et Viet-nam, que Jean Cabannes est allé porter le rayonnement de la Science française. Il a tout particulièrement travaillé au développement des relations culturelles franco-néerlandaises en organisant des voyages de

scientifiques français aux Pays-Bas et en accueillant en France des collègues et des étudiants hollandais. Infatigablement, il a servi la Science et la Patrie. Ceux qui l'ont vu à l'œuvre se sont maintes fois étonnés de l'ampleur surhumaine des tâches accomplies. Il est vrai que tant d'efforts ont usé ses forces. Au moment où, parvenu au sommet de son œuvre, il pouvait espérer jouir de sa retraite, son ressort s'est brisé. Et alors a commencé ce lent déclin qui l'a obligé à se retirer à la campagne et qui a entraîné sa mort prématurée. Les collègues et amis qui l'ont vu durant cette période et qui l'avaient connu au temps de sa grandeur en conservent une impression tragique.

Si Jean CABANNES a pu accomplir l'œuvre qu'il a léguée à la Science, c'est parce qu'il a trouvé dans le bonheur de la vie familiale la source de son énergie. Mme CABANNES, fille d'Universitaire et nièce de Charles FABRY, savait quelle doit être la vie d'abnégation d'un chercheur et a admirablement soutenu et aidé son mari. Jean CABANNES a eu la joie de voir ses enfants suivre ses traces et se passionner pour les sciences : son fils aîné comme brillant polytechnicien et ingénieur, son second fils comme normalien et professeur à cette Université de Marseille qui lui était chère, son troisième fils dans la Recherche scientifique et dans l'Enseignement supérieur.

Jean CABANNES était Membre de l'Académie des Sciences et du Bureau des Longitudes, Membre des Académies de Bologne, Bucarest, Buenos-Aires, Pékin et Rio de Janeiro, Membre de la Royal Institution de Londres et Membre d'honneur du Conseil supérieur de la Recherche scientifique espagnole. Il était en outre Docteur *honoris causa* de l'Université de Gand et son activité au Comité des Relations culturelles franco-néerlandais lui avait valu le titre de Commandeur de l'ordre d'Orange-Nassau. Par son œuvre, il a honoré grandement la Science et son Pays. Par son enthousiasme toujours jeune, par la conscience dans l'accomplissement de ses tâches, par ses qualités humaines, il restera un grand exemple pour ses élèves et pour tous ceux qui l'ont connu.

A. KASTLER.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES TRANSITIONS DIPOLAIRES ÉLECTRIQUES DANS LA RÉGION DES TERRES RARES

(Désintégration de ${}^{153}_{64}$Gd, ${}^{155}_{63}$Eu, ${}^{161}_{65}$Tb, ${}^{187}_{74}$W). [1]

Par Michel VERGNES

SOMMAIRE

Chapitre premier

Modèles nucléaires, probabilité des transitions γ.

Chapitre II

Techniques de mesure : données théoriques et description de l'appareillage utilisé.

Chapitre III

Résultats expérimentaux,
${}^{153}_{63}$Gd $\rightarrow$ ${}^{153}_{63}$Eu.
${}^{155}_{63}$Eu $\rightarrow$ ${}^{155}_{64}$Gd.
${}^{161}_{65}$Tb $\rightarrow$ ${}^{161}_{66}$Dy.
${}^{187}_{74}$W $\rightarrow$ ${}^{187}_{75}$Re.

Chapitre IV

Discussion générale des probabilités des transitions E1 dans la région des terres rares.

Appendice.

Bibliographie.

[1] Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences physiques et soutenue le 6 juin 1959 devant la Commission d'examen.

L'existence, dans la région des noyaux déformés, de transitions dipolaires électriques de faibles énergies, dont les probabilités sont très faibles comparées aux prévisions théoriques de Weisskopf, ne peut être expliquée dans le cadre du modèle à particules indépendantes.

J'ai cherché à obtenir de nouveaux exemples de telles transitions dans la région des terres rares ($150 < A < 190$) et à expliquer le ralentissement de ces transitions à l'aide du modèle de Nilsson, qui tient compte de la déformation des noyaux.

L'étude de la probabilité des transitions dipolaires électriques nécessite la mesure des coefficients de conversion des transitions, la mesure des périodes des niveaux excités, la connaissance précise des schémas de niveaux des noyaux étudiés.

Les résultats expérimentaux ont été obtenus à l'aide d'un appareil de coïncidence « rapide-lent » monté au Laboratoire. Cet appareil comprend deux détecteurs à scintillation (INa (Tl) + photomultiplicateur EMI 6262 ou RCA 6810 A), associés à deux voies « lentes » permettant une sélection en énergie et à une voie « rapide » permettant de mesurer le décalage en temps des événements nucléaires. Ces trois voies sont mises en coïncidence et l'impulsion de sortie actionne soit une échelle, soit la « porte » d'un sélecteur à 100 canaux. L'ensemble permet la mesure des périodes des niveaux excités, l'établissement des schémas de niveaux, et, dans certains cas, la mesure des coefficients de conversion. Il est donc parfaitement adapté à l'étude entreprise.

J'ai étudié expérimentalement quatre désintégrations :

$$^{153}\mathrm{Gd} \rightarrow {}^{153}\mathrm{Eu},\ {}^{155}\mathrm{Eu} \rightarrow {}^{155}\mathrm{Gd},\ {}^{161}\mathrm{Tb} \rightarrow {}^{161}\mathrm{Dy},\ {}^{187}\mathrm{W} \rightarrow {}^{187}\mathrm{Re}.$$

Dans les quatre cas, des schémas de niveaux ont été proposés et les coefficients de conversion de la plupart des photons ont été mesurés.

Les résultats obtenus, en ce qui concerne les transitions dipolaires électriques dans ces quatre désintégrations, sont brièvement résumés ci-dessous :

Le niveau de 98 keV de ^{153}Eu (période : $T\ 1/2 \leqslant 10^{-9}$ sec) est désexcité par une transition E1 (coefficient de conversion $\alpha_K = 0{,}3 \pm 0{,}1$) au niveau fondamental.

Le niveau de 86,5 keV du ^{155}Gd (période : $T\ 1/2 = 5 \pm 1 . 10^{-9}$ sec) est désexcité par une transition E1 (coefficient de conversion : $\alpha_K = 0{,}4 \pm 0{,}1$) au niveau fondamental.

Le niveau de 105,4 keV du ^{155}Gd (période : $T\ 1/2 \leqslant 1{,}2 . 10^{-9}$ sec) est désexcité par une transition E1 (coefficient de conversion : $\alpha_K < 0{,}75$) au niveau fondamental.

Le niveau de 25,5 keV du ^{161}Dy (période : $T\ 1/2 = 2{,}7 \pm 0{,}2 . 10^{-8}$ sec) est désexcité par une transition E1 (coefficient de conversion : α total $< 3{,}3$) au niveau fondamental.

Le niveau de 74,5 keV du ^{161}Dy (période : $1{,}6 . 10^{-9}$ sec $< T\ 1/2 \leqslant$

$3 \cdot 10^{-9}$ sec) est désexcité par une transition E1 (coefficient de conversion : α total $< 2,75$) au niveau fondamental et par une transition M1 + E2 au niveau de 25,5 keV.

Le niveau de 206 keV du ^{187}Re est désexcité par une transition E1 de 72 keV (coefficients de conversion : $\alpha_K = 1,4 \pm 0,2$; $\alpha_{L_1+L_2} = 0,23 \pm 0,13$) au premier niveau de rotation du niveau fondamental. La période du niveau de 206 keV a été vérifiée : T 1/2 (206) $= 5 \pm 1 \cdot 10^{-7}$ sec.

Il m'a paru souhaitable d'étudier systématiquement le comportement des probabilités des transitions dipolaires électriques dans toute la région des terres rares, région où les noyaux présentent une importante déformation permanente. J'ai donc réuni en un tableau les résultats précédents et tous les autres résultats connus concernant les transitions dipolaires électriques dans cette région. Les valeurs expérimentales y sont comparées aux prévisions théoriques de Weisskopf et aux calculs que j'ai effectués dans le cadre du modèle de Nilsson.

La plupart des résultats expérimentaux sont en accord avec les calculs basés sur le modèle de Nilsson ; on peut donc considérer celui-ci comme une bonne approximation. Cependant, certaines divergences montrent qu'il est nécessaire d'améliorer encore ce modèle, en tenant compte en particulier de l'énergie de couplage par paire de deux nucléons.

CHAPITRE PREMIER

A. — Modèles nucléaires.

1. **Modèle isotrope à particules indépendantes** (70). — On admet que l'action de tous les nucléons du noyau sur l'un d'entre eux peut s'assimiler à un potentiel statique (à symétrie sphérique, n'ayant pas de singularité pour : $r = 0$ et diminuant rapidement aux limites du noyau).

Les solutions de l'équation de Schrödinger fournissent alors les valeurs propres de l'énergie du nucléon. A chacune de ces valeurs propres correspond — en raison de la symétrie sphérique du potentiel — un moment orbital « l » défini (bon nombre quantique). Chaque valeur propre est dégénérée car il y a $2l + 1$ sous-états magnétiques et dans chacun de ces états peuvent se trouver deux nucléons de spins opposés.

La séquence de niveaux ainsi obtenue ne fait pas ressortir les nombres magiques. Pour obtenir les discontinuités observées expérimentalement, on doit faire l'hypothèse du couplage spin-orbite. Chaque niveau est ainsi séparé en deux sous-niveaux : $j = l + 1/2$ et $j = l - 1/2$, « j » étant le moment angulaire total du nucléon. La séparation aug-

mente avec « l » : on obtient ainsi des « couches » successives de niveaux, bien séparées. Chaque nombre magique correspond au remplissage d'une de ces couches.

La parité de la fonction d'onde est donnée par : $\pi = (-1)^l$. La parité du noyau est le produit des parités des nucléons : ainsi les couches contenant un nombre pair de nucléons ont la parité + ; une règle empirique donne comme spin et parité du noyau le moment angulaire total et la parité du dernier nucléon non couplé.

Ce modèle ne permet pas d'expliquer les transitions dipolaires électriques de faibles énergies, car deux niveaux de parités différentes, avec : $\Delta j \leqslant 1$, sont toujours largement séparés (couches différentes).

2. **Modèle anisotrope à particules indépendantes.** — On s'est vite aperçu (15) (88) que, dès que l'on s'éloigne suffisamment des couches fermées, les noyaux possèdent une déformation ellipsoïdale. Le potentiel statique utilisé dans le modèle à particules indépendantes étant en réalité produit par l'ensemble des nucléons, il était naturel d'essayer d'utiliser un potentiel de forme ellipsoïdale. Nilsson (84) a utilisé un potentiel oscillateur harmonique à symétrie cylindrique. L'hamiltonien contient de plus un terme de couplage spin-orbite : $C.\vec{l}.\vec{s}$ et un terme : $D.\vec{l}^2$ qui permet d'obtenir un potentiel intermédiaire entre celui de l'oscillateur harmonique et celui du puits carré. Les paramètres C et D sont ajustés de façon à obtenir, pour une déformation nulle, la suite des niveaux du modèle sphérique. L'hamiltonien a donc la forme : $H = H_0 + C.\vec{l}.\vec{s} + D.\vec{l}^2$, H_0 étant l'hamiltonien de l'oscillateur harmonique anisotrope. On peut écrire ce dernier : $H_0 = \mathring{H}_0 + H_\delta$, $\mathring{H}_0$ étant l'hamiltonien de l'oscillateur harmonique isotrope, H_δ dépendant seul de la déformation (δ est le paramètre de déformation : $\delta = 0{,}95\beta$, β étant le paramètre utilisé par Bohr et Mottelson (15)).

Le calcul des fonctions propres est effectué dans une représentation où $\mathring{H}_0$ est diagonal. Les opérateurs l^2, l_z et s_z (carré du moment orbital, projections du moment orbital et du spin sur l'axe de symétrie du noyau) commutent alors avec $\mathring{H}_0$, les nombres quantiques correspondants étant : l, Λ, Σ. Aucun de ces opérateurs toutefois ne commute avec l'hamiltonien total H. Par contre : $j_z = l_z + s_z$ commute avec H, le nombre quantique correspondant étant Ω (bon nombre quantique). Nous voyons qu'ici « l » n'est plus un bon nombre quantique.

On utilise donc comme vecteurs de base les vecteurs propres : $| N, l, \Lambda, \Sigma >$ d'un oscillateur harmonique isotrope (N étant le nombre total de quanta de l'oscillateur). Une solution se présentera comme un développement linéaire selon les vecteurs de base. Nilsson a calculé les valeurs propres de l'énergie en fonction de la déformation. Chaque

niveau ainsi obtenu possède un Ω donné et peut contenir deux nucléons. Nilsson a tabulé — pour un certain nombre de déformations — les coefficients du développement linéaire de la fonction d'onde de chaque niveau.

Comme dans le modèle précédent, nous prendrons comme spin et parité du noyau le moment angulaire total et la parité du dernier nucléon non couplé.

Déformation d'équilibre du noyau à l'état fondamental. — L'énergie totale du noyau est obtenue en remplissant les niveaux dans l'ordre des énergies croissantes. Elle est la somme des énergies des nucléons (une correction devant être faite pour ne pas compter deux fois les interactions du type « deux particules » et pour tenir compte des interactions résiduelles). La courbe représentant l'énergie totale en fonction de la déformation présente toujours un minimum pour une certaine valeur de δ qui est la déformation d'équilibre du noyau. Pour les noyaux légers, ou proches des couches fermées, on trouve ce minimum pour $\delta = 0$. Plus on s'éloigne des couches fermées, plus la déformation d'équilibre est grande. Il arrive, quand le niveau ou se trouve le dernier nucléon croise un autre niveau pour une certaine déformation, que la courbe présente deux minima. La déformation d'équilibre du noyau est celle du minimum possédant l'énergie la plus faible. L'autre minimum peut alors apparaître comme état excité du noyau, avec une déformation parfois très différente de celle du niveau fondamental (voir chap. III, l'exemple des noyaux $^{151}_{63}$Eu et $^{153}_{63}$Eu).

Les niveaux ayant une énergie peu différente de celle du niveau fondamental sur les courbes de Nilsson fournissent les niveaux excités. L'ordre de ceux-ci n'est — de l'avis même de Nilsson — qu'indicatif, surtout s'il existe plusieurs niveaux très rapprochés.

3. **Modèle collectif.** — Un noyau déformé possède — l'excitation intrinsèque d'un nucléon mise à part — deux modes d'excitation (15) : *a*) les mouvements de rotation du noyau dans son ensemble ; *b*) les oscillations de la forme du noyau (vibrations). Si le noyau est très déformé on admet (hypothèse du couplage fort) que les trois modes d'excitation sont indépendants, ce qui équivaut à mettre la fonction d'onde ψ du noyau sous la forme $\psi = \chi_i . \mathcal{D}_{\text{rot}} . \varphi_{\text{vib}}$, χ_i étant la fonction d'onde intrinsèque (fonctions de Nilsson dans le cas d'un potentiel harmonique anisotrope), $\mathcal{D}_{\text{rot}}$ et φ_{vib} étant les fonctions d'onde collectives. Nous ne nous occuperons pas ici des vibrations du noyau, ce mode d'excitation correspondant à des énergies beaucoup plus élevées que celles des niveaux excités que nous avons étudiés.

Le moment angulaire total intrinsèque est $\vec{j}$. Dans le cas d'un noyau à symétrie axiale, $\vec{j}$ possède — nous l'avons vu — une projection

constante Ω sur l'axe de symétrie. Le moment angulaire $\overrightarrow{R}$ dû à la rotation est perpendiculaire à cet axe. La figure 1 montre comment on couple $\overrightarrow{j}$ et $\overrightarrow{R}$ pour obtenir $\overrightarrow{I}$, moment angulaire total, dont les composantes sur l'axe du noyau et sur un axe fixe dans l'espace sont respectivement : K et M. Nous voyons que : $K = \Omega$. Le niveau fondamental aura un moment angulaire : $I_0 = K = \Omega (\overrightarrow{R} = 0)$. Dans le cas des noyaux de A impair, les niveaux de rotation auront les moments angulaires : $I = I_0 + 1$; $I_0 + 2$; ..., les énergies de rotation étant (sauf pour : $K = 1/2$) : $E\ \mathrm{rot} = \frac{h^2}{2\mathcal{J}}$ $[I.(I+1) - I_0(I_0+1)]$ ($\mathcal{J}$ est le moment d'inertie du noyau). Pour $K = 1/2$, un terme supplémentaire intervient, dû au fait que le nucléon est partiellement découplé de l'axe de symétrie.

Fig. 1.
Couplage fort.

B. — Probabilités des transitions γ.

Dans tout ce paragraphe, les lettres I, K, M... correspondront à l'état initial et les lettres I', K', M'... à l'état final du noyau.

1. **Règles de sélection.** — Pour une transition électro-magnétique d'ordre multipolaire L, il existe des règles de sélection imposées par les lois de conservation du moment angulaire I et de la parité π :

$$(1)\quad \begin{cases} |I - I'| \leqslant L \leqslant I + I' \\ \pi.\pi' = (-I)^L \text{ pour une émission électrique} \\ \pi.\pi' = (-1)^{L-1} \text{ pour une émission magnétique.} \end{cases}$$

Une transition violant l'une de ces règles de sélection est absolument interdite (nous verrons plus loin d'autres règles de sélection, mais elles dépendront d'un modèle ou d'une approximation ; leur effet sera plutôt une diminution de la probabilité de transition qu'une interdiction totale).

2. **Calculs de la probabilité de transition.** — La théorie des perturbations donne la probabilité de transition par unité de temps d'un système quantique :

$$P_{i \to f} = \frac{2\pi}{\hbar} |<\psi' \mid H \mid \psi>|^2 \cdot \frac{dN}{dE}$$

ψ et ψ' étant les fonctions d'onde initiale et finale du système, H étant

l'hamiltonien d'interaction, $\frac{dN}{dE}$ étant le nombre d'états finaux possibles par unité d'énergie.

Dans le cas de l'émission d'une radiation de nature σ ($\sigma = E$ ou M : transition électrique ou magnétique) emportant un moment angulaire L et une énergie $\hbar\omega$ la formule devient :

$$P(\sigma_L) = \frac{8\pi}{\hbar} \cdot \frac{L+1}{L[(2L+1)!!]^2} \left(\frac{\omega}{c}\right)^{2L+1} . B(\sigma_L)$$

$B(\sigma_L) = | < \psi' | \mathfrak{M}^{\sigma}_{LM} | \psi > |^2$ est la probabilité de transition réduite. Elle ne dépend que des détails de structure nucléaire. Les termes $\mathfrak{M}^{\sigma}_{LM}$ sont les opérateurs multipolaires du système, liés à l'hamiltonien d'interaction H.

Il est nécessaire à ce point du calcul de choisir un modèle nucléaire.

a) Théorie de Weisskopf. — Weisskopf (13) a utilisé le modèle isotrope à particules indépendantes en considérant une transition au cours de laquelle un seul proton change de niveau. Il obtient ainsi :

$$\text{(II)} \quad \begin{cases} P(E_L) = \dfrac{4{,}4(L+1)}{L[(2L+1)!!]^2} \cdot \left(\dfrac{\hbar\omega}{197\ \text{MeV}}\right)^{2L+1} . R_0^{2L} . 10^{21} . S . M^2_{EL} \\ P(M_L) = \dfrac{0{,}19(L+1)}{L[(2L+1)!!]^2} \cdot \left(\dfrac{\hbar\omega}{197\ \text{MeV}}\right)^{2L+1} . R_0^{2L-2} . 10^{21} . S . M^2_{ML} \end{cases}$$

avec la règle de sélection $| l - l' | \leqslant L \leqslant l + l'$, $R_0 = 1{,}45\ A^{1/3}$ est le rayon nucléaire (en unité 10^{-13} cm) et A est le nombre de masse du noyau. Pour évaluer l'élément de matrice radial (M_{EL} ou M_{ML}) on peut prendre les fonctions d'onde radiales d'un proton dans un puits de potentiel carré. Moszkowski (75) a choisi l'hypothèse plus simple d'une fonction d'onde constante à l'intérieur du noyau et nulle à l'extérieur. Le résultat de ses calculs est donné ci-dessous, pour des rayonnements de nature E1 et M2 :

$$\text{(III)} \quad \begin{cases} P(E1) = 1{,}5 . 10^{14} . A^{2/3} . E^3\gamma . S \\ P(M2) = 1{,}2 . 10^{8} . A^{2/3} . E^5\gamma . S \end{cases}$$

($E\gamma$ étant exprimé en MeV, S étant un facteur statistique).

Weisskopf estime que la probabilité ainsi calculée est un maximum et qu'elle peut être réduite par un facteur allant jusqu'à 10^{-2} en raison des approximations faites au cours du calcul.

b) Théorie tenant compte de la déformation. — Nilsson (84), utilisant le modèle anisotrope à particules indépendantes et considérant une transition au cours de laquelle un seul nucléon change de niveau, a obtenu les probabilités de transition adaptées au cas des noyaux déformés. Nous donnons ci-dessous la formule pour une transition

électrique dipolaire, dans le cas (généralement rempli) $K + K' > 1$. On a :

$$\text{(IV)} \left\{ \begin{array}{l} P_N(E1) = 2{,}93 . \left(1 - \frac{Z}{A}\right)^2 . A^{1/3} . \left(\frac{\hbar\omega}{197 \text{ MeV}}\right)^3 . 10^{21} \\ |< I, 1, K(K'-K) | I, 1, I', K' >|^2 . \left[\sum_{ll'} < N'l' | r | Nl > \sqrt{\frac{2l+1}{2l'+1}} . \right. \\ \left. < l\,100 | l1l'0 > . \sum_{\substack{\Lambda\Lambda' \\ \Sigma\Sigma'}} \delta_{\Sigma\Sigma'} . a'_{l'\Lambda'} a_{l\Lambda} . < l, 1, \Lambda(K'-K) | l, 1, l', \Lambda' > \right]^2 \end{array} \right.$$

δ est le symbole de Kronecker, les $a_{l\Lambda}$ sont les coefficients du développement linéaire de la fonction d'onde (normalisée de telle sorte que $\sum_{l\Lambda} a_{l\Lambda}^2 = 1$), les quantités $< | >$ sont les coefficients de Clebsch-Gordan (notation de Condon et Shortley) (21), $< N'l' \mid r \mid Nl >$ représente l'élément de matrice radial et Nilsson donne une formule permettant de le calculer. J'ai effectué le calcul de cet élément de matrice (il est facile de voir que l'élément de matrice n'est différent de zéro que si $N - 1 \leqslant N' \leqslant N + 1$ et $l - 1 \leqslant l' \leqslant l + 1$). En pratique, dans les calculs, nous n'avons jamais $N = N'$ ou $l = l'$; ceci réduit à deux le nombre des éléments de matrice nécessaires :

$$\text{(V)} \left\{ \begin{array}{l} < (N-1)(l-1) \mid r \mid Nl > = (n + l + 1/2)^{1/2} \\ < (N-1)(l+1) \mid r \mid Nl > = n^{1/2} \quad \text{avec} \quad n = \frac{N-l}{2}. \end{array} \right.$$

Le calcul de $P_N(E1)$ devient ainsi possible dès qu'on a pu identifier les niveaux entre lesquels s'effectue la transition à des niveaux calculés par Nilsson.

Remarque. — Si l'on adopte l'hypothèse d'une fonction d'onde constante à l'intérieur du noyau et nulle à l'extérieur, la formule (IV) se simplifie un peu. Les résultats obtenus ainsi sont peu différents des résultats du calcul exact.

3. **Rapport d'embranchement.** — Si un état de moment angulaire total I se désexcite par deux transitions de même nature (E1 par exemple) à deux niveaux de moments I'_1 et I'_2 appartenant à une même bande de rotation, le rapport des probabilités de transition réduites sera (toujours dans le cas $K + K' > 1$:

$$\frac{B(E1 ; I \rightarrow I'_1)}{B(E1 ; I \rightarrow I'_2)} = \frac{|< I, 1, K(K'-K) \mid I, 1, I'_1, K' >|^2}{|< I, 1, K(K'-K) \mid I, 1, I'_2, K' >|^2}.$$

4. **Interdiction K.** — Pour que $P_N(E1)$ soit différent de zéro, il est vident qu'on doit avoir $|K' - K| \leqslant 1$. Si cette règle n'est pas respectée, n dit qu'il y a interdiction K, le degré ν de cette interdiction étant $K' - K| - 1$. Empiriquement, on a constaté que cette règle de sélecon n'interdisait pas totalement la transition, mais réduisait la probailité d'émission par un facteur 10^{-1} à 10^{-2} pour chaque degré d'interiction.

Remarque. — Les deux règles précédentes sur le rapport d'embranhement et l'interdiction K sont basées sur une hypothèse du modèle ollectif : K et la fonction d'onde intrinsèque conservent les mêmes aleurs pour tous les niveaux d'une bande de rotation. Or :

1) Si le noyau, tout en conservant une déformation ellipsoïdale, 'écarte légèrement de la symétrie axiale, le moment angulaire $\vec{R}$ dû à a rotation collective n'est plus perpendiculaire à Ω. On a donc $K \neq \Omega$ t K ne conserve pas la même valeur pour tous les niveaux d'une même ande de rotation.

2) Si le mouvement collectif n'est pas tout à fait séparé du mouveent intrinsèque, diverses perturbations se produisent et K n'est plus n bon nombre quantique. En particulier, un couplage « rotation-paricule » peut amener les niveaux de rotation à contenir un certain élange d'un niveau intrinsèque voisin de K différent. Chaque niveau 'une bande de rotation possède alors une fonction d'onde différente e pourcentage de mélange étant différent pour chaque niveau).

Ces écarts à la théorie du couplage fort (1) (52) sont amenés à jouer n rôle important dans deux cas : *a*) Une transition « interdite K » peut insi avoir lieu si le niveau intrinsèque couplé possède un nombre uantique K'_1 tel que $|K - K'_1| \leqslant 1$ (le nombre quantique K corresond au niveau de départ, le nombre quantique K′ est celui de la bande e rotation et on a : $|K - K'| > 1$). *b*) Si la probabilité de transition st très petite (cas des E1), un mélange, même très faible, affectant ifféremment les niveaux d'une même bande de rotation, peut perturer de façon importante le rapport d'embranchement.

5. **Règles de sélection asymptotiques.** — Pour les très grandes déforations, on peut utiliser comme vecteurs de base pour le calcul des iveaux dans un potentiel anisotrope les vecteurs propres $|N, n_z, \Lambda, \Sigma>$ 'un oscillateur harmonique anisotrope (et non comme précédemment es vecteurs $|N, l, \Lambda, \Sigma>$ d'un oscillateur isotrope). On traite alors les rmes $C.\vec{l}.\vec{s}$ et $D.\vec{l}^2$ comme des perturbations. Les états obtenus ainsi ont pratiquement purs et peuvent être désignés par les nombres quanques asymptotiques N, n_z (nombre de quanta de l'oscillateur le long e l'axe de symétrie), Λ, Σ et par le nombre quantique Ω. Rassey (89) effectué des calculs, analogues à ceux de Nilsson, dans cette reprématation.

Les règles de sélection associées à ces nombres quantiques, valables pour les très grandes déformations, ont été données par Alaga (2).

Ces règles (dont l'une au moins est toujours violée au cours d'une transition E1) peuvent expliquer — qualitativement — l'énorme réduction de P (E1) constatée expérimentalement.

C. — Période d'un niveau, périodes partielles, rayonnements mélangés.

Soit $P\gamma$ la probabilité de transition par émission d'un photon, α le coefficient de conversion total de ce photon ; la probabilité totale P de désexcitation du niveau initial sera $P = P\gamma\,(1 + \alpha)$. Si plusieurs photons, aboutissant à divers niveaux, désexcitent le niveau initial, nous aurons : $P = \sum_i P\gamma_i\,(1 + \alpha_i)$.

La vie moyenne τ du niveau est l'inverse de la probabilité de transition P. Elle est elle-même reliée à la période T 1/2 du niveau par la relation $\tau = \frac{T\ 1/2}{0{,}7}$. Nous mesurons expérimentalement T 1/2 et nous voulons en déduire $\tau\gamma = 1/P\gamma$ pour le comparer aux valeurs théoriques.

Dans le cas où le niveau initial est désexcité par une transition unique, nous avons $\tau\gamma = (1 + \alpha) \cdot \frac{T\ 1/2}{0{,}7}$. Dans le cas où plusieurs transitions désexcitent le niveau initial, nous devons connaître l'intensité $I(i)$ de chaque transition par rapport à l'intensité totale I (total). On a alors :

$$\tau\gamma(i) = [1 + \alpha(i)] \cdot \frac{T\ 1/2}{0{,}7} \cdot \frac{I\ (\text{total})}{I(i)}.$$

Dans le cas où le rayonnement est un mélange (E1 + M2 par exemple) on peut déduire le pourcentage de mélange de la mesure du coefficient de conversion α (exp.), grâce à la formule de Casimir (17) :

$$\frac{I\gamma(E)}{I\gamma(M)} = \frac{\alpha\ (\text{exp}) - \alpha_M}{\alpha_E - \alpha\ (\text{exp})}$$

où α_E et α_M sont respectivement les coefficients de conversion théoriques pour les émissions électrique et magnétique et où $I\gamma$ représente l'intensité de la partie électromagnétique de la transition.

Connaissant $\tau\gamma$, nous pouvons alors en déduire $\tau\gamma(E)$, vie moyenne du niveau par rapport à l'émission de la partie électrique du rayonnement, par la formule :

$$\tau\gamma(E) = \tau\gamma \cdot \left[1 + \frac{I\gamma(M)}{I\gamma(E)}\right].$$

CHAPITRE II

Techniques de mesure.

La majeure partie des résultats de cette thèse a été obtenue grâce à un montage de coïncidence du type « rapide-lent » décrit par Bell, Graham et Petch (9).

A. — **Principe de fonctionnement.** — Deux photomultiplicateurs (nous utiliserons l'abréviation P. M. dans la suite du texte) reçoivent la lumière émise par deux cristaux scintillateurs. Les impulsions négatives obtenues à l'anode (fig. 2 *a*) sont appliquées à la grille d'une lampe « écréteuse », choisie pour sa grande pente, et polarisée de telle sorte qu'elle soit bloquée pour une très faible tension négative appliquée à sa grille. On voit que — quelles que soient les amplitudes des signaux 2 *a* — nous obtenons à l'anode de l'écréteuse des impulsions d'amplitude standard V, de temps de montée très rapide et dont seules les durées dépendent des amplitudes des impulsions 2 *a* (voir fig. 2 *b*).

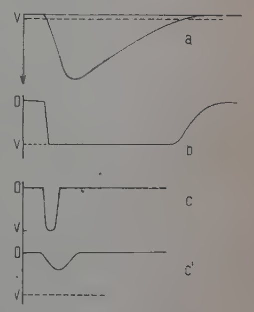


Fig. 2. — Forme des impulsions rapides.

Ces impulsions sont alors envoyées à l'aide des câbles L_1 et L_2 (impédance Z) à un point de jonction A où aboutit également un câble L_3 (impédance Z/2), de longueur l, court-circuité à son autre extrémité. Soit t le temps que met une impulsion à parcourir cette longueur l. Après $2t$, l'impulsion réfléchie avec renversement de signe revient en A où elle annule l'impulsion incidente. On obtient ainsi une impulsion de durée standard $2t$ (fig. 2 *c*). Deux cas peuvent alors se présenter :

1) Deux impulsions arrivent en A par les câbles L_1 et L_2, séparées par un temps inférieur à $2t$: elles s'additionnent et produisent une impulsion d'amplitude double 2V.

2) Les deux impulsions sont séparées par un temps supérieur à $2t$: on observe alors en A deux impulsions successives d'amplitude V.

Une diode D est reliée au point A et polarisée de telle sorte qu'elle ne devient conductrice que pour les impulsions d'amplitude supérieure à V. L'ensemble constitue un système de coïncidence de temps de résolution : $2\tau = 4t$; t pouvant descendre jusqu'à des valeurs de l'ordre de 10^{-9} sec.

Ce système de coïncidence « rapide » ne permet pas l'emploi de

sélecteurs d'amplitude d'impulsions (le temps d'analyse de ces sélecteurs dépend de l'amplitude, ce qui produit des fluctuations en temps de l'ordre de 10^{-7} sec). Il doit être complété par un circuit de coïncidence entre deux voies « lentes » (amplificateur + sélecteur), permettant d'effectuer la sélection en énergie généralement indispensable. Un amplificateur à triple coïncidence (temps de résolution variable entre $2 \cdot 10^{-7}$ et $2 \cdot 10^{-6}$ sec) reçoit les signaux des deux voies « lentes » et de la voie « rapide » (sortie de la diode D après amplification). Nous n'obtiendrons une impulsion à la sortie de ce système que si : *a*) les deux impulsions sont en coïncidence rapide ; *b*) les deux impulsions se trouvent respectivement dans les bandes d'énergie définies par les deux sélecteurs.

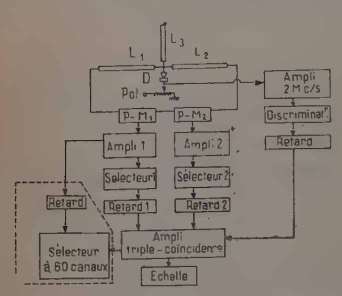


Fig. 3. — Schéma de l'installation de coïncidence « rapide-lente ».

Le schéma général du montage est donné figure 3. Le rôle du discriminateur placé à la sortie de l'amplificateur de la voie rapide est d'éliminer le bruit de fond de l'amplificateur et les impulsions ayant traversé la diode D par capacité et résistance inverse (amplitude très petite). Les retards sont réglables et ont pour but d'égaliser les temps mis par les impulsions à parcourir les trois voies.

B. — **Fonctionnement théorique de l'installation.** — Nous supposerons que l'installation est réglée de telle sorte que la voie I sélectionne un rayonnement r_1 alimentant un niveau excité et la voie II un rayonnement r_2 provenant de la désexcitation de ce niveau.

1) **Les deux rayonnements sont simultanés** (T 1/2 (niveau) = 0). — Si nous traçons la courbe du nombre de coïncidences obtenues en fonction de la longueur des câbles L_1 et L_2 (c'est-à dire en fonction des retards ajoutés sur le trajet des impulsions I et II), courbe que nous appellerons « courbe de résolution » de l'installation, ou courbe « prompte », nous devrions nous attendre à obtenir un rectangle de largeur : $2\tau = 4l$. En fait, il existe des fluctuations qui modifient cette forme :

a) Fluctuation du temps d'apparition du $n^{\text{ième}}$ photon-électron. — Post et Schiff (87) ont calculé la fluctuation du temps d'apparition du $n^{\text{ième}}$ photo-électron à la photocathode d'un P. M. :

$$v^{1/2} = \frac{\tau \text{ cristal}}{k \cdot \text{E}} \cdot \sqrt{n} \text{ (E en keV)}$$

τ cristal étant la vie moyenne de la fluorescence du scintillateur, *k* étant

le nombre de photo-électrons produits par keV d'énergie perdue dans le cristal, v étant la variance : $\overline{t^2} - \overline{t}^2$, $\overline{t}$ étant le temps moyen d'apparition du $n^{\text{ième}}$ photo-électron.

Nous voyons que pour avoir la plus petite fluctuation possible, nous avons intérêt à prendre : $n = 1$, c'est-à-dire à déclencher notre système par le premier photo-électron. Nous avons également intérêt à choisir un scintillateur ayant une vie moyenne de fluorescence aussi courte que possible et à avoir une valeur de k aussi grande que possible (photocathode sensible, bon contact optique, réflecteur autour du scintillateur).

b) Fluctuations du temps de transit des P. M. — Ces fluctuations sont dues au fait que les électrons suivent des chemins différents à l'intérieur du P. M. Elles se produisent surtout entre la photocathode et la première dynode. Dans les P. M. les plus récents, on a tenté de les réduire en donnant à la photocathode une forme courbe et en utilisant une optique électronique entre elle et la première dynode (6810 R. C. A.). On peut également diminuer les fluctuations en augmentant les différences de potentiel entre les dynodes.

Les formes théoriques des courbes de coïncidence, tenant compte de ces fluctuations (en admettant une répartition rectangulaire de largeur Δt_f pour les fluctuations de temps de transit), ont été calculées par Dick et ses collaborateurs (31). Ces calculs sont en bon accord avec les formes obtenues expérimentalement (100).

Remarques. — Les formes d'impulsions données figure 2 sont des formes théoriques : 1) En fait, le courant apparaissant à la sortie de la diode D est intégré, c'est-à-dire que l'impulsion de tension possède une amplitude d'autant plus grande que les impulsions I et II se sont additionnées pendant un temps plus long. Nous voyons que nous serons en présence d'un spectre à la sortie de D et que le réglage du discriminateur de la voie rapide agira sur le temps de résolution.

2) En fait, le temps de montée de l'impulsion 2 *b* n'est ni infiniment court, ni fixe : il dépend de l'énergie du rayonnement incident. Il peut arriver — pour des rayonnements peu énergiques — que ce temps de montée soit supérieur à $2t$. Alors l'impulsion finale possède une amplitude inférieure à V et une durée mal définie (fig. 2 *c'*). Nous voyons qu'il y a intérêt à réduire le plus possible le temps de montée de l'impulsion 2 *b*, c'est-à-dire à obtenir une impulsion 2 *a* d'amplitude très supérieure à celle nécessaire pour bloquer la lampe écréteuse.

Définitions du temps de résolution. — Nous définirons le temps de résolution réel $2\tau_0$ comme la largeur à demi-hauteur de la courbe de résolution. Les faibles différences existant entre le temps de résolution ainsi défini et ceux définis par : *a*) le rapport de la surface de la courbe à sa hauteur maximum, *b*) la longueur du câble L_3, *c*) la formule donnant le nombre de coïncidences fortuites : $N_f = 2\tau . N_1 N_2$ ont été étudiées en détail (6). Nous n'en parlerons pas ici.

2) **Le niveau intermédiaire possède une période.** — Cette période apparaît comme une fluctuation dans le temps d'arrivée du rayonnement r_2 ; la probabilité d'émission de ce rayonnement au temps t étant de la forme : $e^{-t/\tau \text{ niveau}}$. En tenant compte de cette fluctuation dans les calculs (31), on obtient bien la forme de la courbe de coïncidence réelle : F(T). On peut également obtenir F(T) en partant de la courbe « prompte » expérimentale : P(T), par la formule (81) :

$$F(T) = \int_0^{+\infty} P(T - t)\ e^{-t/\tau \text{ niveau}}\ dt.$$

C. — **Etude physique des courbes de coïncidence.** — I) Les courbes « promptes » nous permettent d'étudier l'installation elle-même :

a) Pour des rayonnements de faibles énergies, la fluctuation de Post et Schiff est prépondérante. Si l'appareil est déclenché par le premier photo-électron, les branches des courbes sont des exponentielles en $e^{-t/\bar{t}}$, avec : $\bar{t} = \frac{\tau \text{ cristal}}{k.E}$. On peut ainsi mesurer k.

b) Pour des rayonnements très énergiques (les deux γ d'annihilation du ^{22}Na par exemple), les fluctuations sont celles du temps de transit dans les P. M. et celles de l'électronique (et peut-être les fluctuations des temps de montée des impulsions). On peut définir une période fictive : p 1/2, délai nécessaire pour diviser le taux de comptage par un facteur deux. Cette période fictive nous donne une indication sur les performances limites de l'installation.

Si nous augmentons le seuil du discriminateur de la voie rapide, nous obtiendrons une famille de courbes « promptes » (voir fig. 4). Quand ces courbes possèdent un sommet plat, nous savons que le rendement de coïncidence R est égal à 100 p. 100 (c'est-à-dire que toutes les impulsions en coïncidence sont comptées). Quand on augmente le seuil, R diminue, ainsi que τ_0 (voir remarque précédente). La période fictive p 1/2 diminue également (ceci est peut-être lié au fait que les coïncidences dues à des impulsions du type 2 c' disparaissent alors ?).

On peut montrer (31) que pour : $R \sim 99$ p. 100, on a : $\tau_0 = \Delta t_f$ et pour : $R = 75$ p. 100, $2\tau_0 = \Delta t_f$. On peut ainsi mesurer Δt_f.

II) Les courbes de coïncidence (niveau intermédiaire possédant une période) nous permettent — dans certains cas — de mesurer cette période. Deux cas sont à distinguer :

a) *La pente de $F(T)$ est beaucoup plus faible que celle de $P(T)$.* — L'exponentielle en : $e^{-t/\tau \text{ niveau}}$ devient très vite prépondérante. Les deux courbes : P(T) et F(T) étant ramenées à la même surface, on admet que cette exponentielle est pure à partir d'un retard t tel que : $\frac{F(t)}{P(t)} \gg 1$. On obtient alors directement T 1/2 (niveau) : retard nécessaire pour diviser par deux le taux de comptage.

b) *La pente de F(T) est du même ordre que celle de P(T).* — L'exponentielle en : $e^{-t/\tau \text{ niveau}}$ ne devient jamais pure et la mesure précédente fournit seulement une limite supérieure de T 1/2 (niveau). Il existe alors deux méthodes, basées sur l'analyse mathématique des courbes de coïncidence, permettant de mesurer τ niveau :

La première méthode, due à Bay (6), montre que le centroïde de F(T) est décalé par rapport au centroïde de P(T), le décalage étant justement égal à τ (niveau). Cette méthode est la seule applicable pour les périodes extrêmement courtes.

Dans le domaine intermédiaire entre *a*) et *b*), on peut appliquer une seconde méthode due à Newton (81). Le calcul montre que :

$$\tau = \frac{\int_A^B [P(T) - F(T)]dT}{F(B) - F(A)}$$

(le numérateur est l'aire comprise entre les courbes P(T) et F(T) et entre les droites : T = A et T = B. On choisira A et B dans une zone où les statistiques sont bonnes pour les deux courbes).

D. — **Appareillage utilisé.** — Le montage de la figure 3 a été réalisé en grande partie avec du matériel standard industriel (facilité d'échange en cas de panne). Seule la voie rapide a été réalisée au Laboratoire ainsi que les montages des P. M.

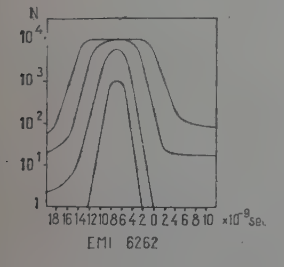


Fig. 4 *a*.

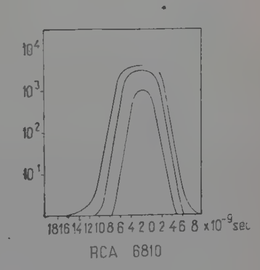


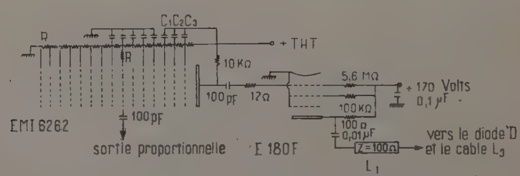
Fig. 4 *b*.

Fig. 4. — Courbes de résolution.

Deux types de P. M. ont été successivement utilisés : E. M. I. 6262 et R. C. A. 6810. Des familles de courbes de résolution sont données (fig. 4) obtenues pour différentes valeurs du seuil du discriminateur de la voie rapide. Les deux types de P. M. sont à peu près équivalents du point de vue « coïncidence rapide », mais le E. M. I. 6262 possède une mauvaise résolution en énergie ; le R. C. A. 6810 est excellent à ce point de vue, mais il est nécessaire de sélectionner les tubes possédant un gain suffisant.

Le montage du P. M. et de la lampe écréteuse est donné figure 5 dans le cas de l'E. M. I. 6262 (le montage des R. C. A. 6810 ne différait que par la chaîne de résistances alimentant les électrodes du P. M., ce dernier ayant un débit plus important). La tension totale appliquée aux P. M. est la plus élevée possible (2 400 volts) afin d'obtenir une grande amplitude à l'anode et de bloquer l'écréteuse avec le premier photo-électron (il faut environ 1,5 volt pour bloquer la E. 180 F).

Les voies lentes analysent les impulsions prises sur la 7[e] ou 8[e] dynode, car avec une tension aussi élevée l'amplification cesse d'être proportionnelle bien avant l'anode.



R=500 KΩ. Toutes les autres résistances du pont valent 240 KΩ

C_1 = 0,01 μF, $C_2 = C_3$ = 0,1 μF – Les autres capacités de découplage valent 1500 PF

Fig. 5. — Montage des photomultiplicateurs.

Les câbles L_1 et L_2 ont une impédance de 100 Ω. Les retards sont constitués par des morceaux de câble de longueurs variables que l'on ajoute aux câbles L_1 ou L_2. Une boîte à retard variable, plus commode à utiliser, a ensuite été construite.

La diode D est une diode au silicium IN 82, plus stable vis-à-vis des variations de température que les diodes au germanium.

L'amplificateur de la voie rapide, construit au Laboratoire, est d'un type analogue à l'amplificateur 2 mégacycles du C. E. A. Un trigger de Schmidt sert de discriminateur de sortie.

Les trois lignes à retard : R_1, R_2 et R, du type artificiel à circuits L. C., ont été construites sur un même châssis ; elles sont variables de façon discontinue de $5 . 10^{-8}$ en $5 . 10^{-8}$ sec pour R_1 et R_2, de 10^{-7} en 10^{-7} sec pour R.

Les deux sélecteurs d'amplitude d'impulsions, primitivement construits au laboratoire (55), ont été ensuite remplacés par des modèles industriels.

E. — **Mesure de quelques paramètres de l'installation.** — 1) E. M. I. 6262. — Nous avons étudié, à l'aide d'un oscilloscope Techtronix 545, les impulsions à l'anode du P. M. (nous avons pris pour cette mesure une résistance de charge de 500 kΩ). La mesure du temps de descente des impulsions nous permet de déterminer la capacité parasite de l'anode du P. M. : $C_{EMI} \sim 15$ pF. De même, on déter-

mine la capacité totale : $C_t = C_{EMI}$ + capacité d'entrée de la lampe E 180 F ; on a : $C_t \sim 20$ pF.

Un rayonnement γ de 12 keV produit une impulsion de 70 volts à la grille de l'écréteuse. Si nous admettons : $k = 3$ (100), nous pouvons en déduire que le premier photo-électron produit une impulsion d'environ 2 volts, suffisante pour bloquer la lampe.

Connaissant la capacité C_t, nous pouvons calculer la charge produite par un photo-électron ; nous en déduisons le gain à 2 400 volts :

G (2 400 volts) $\sim 2.10^8$ (ce gain est très inférieur à celui obtenu par Vartapétian (100) avec des P. M. sélectionnés).

L'étude d'une courbe de coïncidence entre deux rayonnements de 100 et 42 keV (désintégration $^{153}_{64}$Gd → $^{153}_{63}$Eu), nous permet de mesurer : $\bar{t}$ (42 keV) $= 2{,}8.10^{-9}$ sec. On en déduit : $k = 2{,}1$. Vartapétian trouve : $k = 3$, par la même méthode (100). Il est probable que ses P. M. avaient une sensibilité de photocathode plus élevée.

A l'aide des courbes de la figure 4, nous pouvons calculer Δt_f. Nous trouvons, en bon accord avec (100) : $\Delta t_f \sim 4.10^{-9}$ sec. Les valeurs de τ_0 et p 1/2 sont variables avec le rendement R. On a :

R	$2\tau_0$	p 1/2
100 p. 100	$8{,}6.10^{-9}$ sec	6.10^{-10} sec
60 p. 100	4.10^{-9} sec	5.10^{-10} sec
13 p. 100	$2{,}8.10^{-9}$ sec	$3{,}5.10^{-10}$ sec

2) R. C. A. 6810. — Nous avons effectué pour ce P. M. les mêmes mesures que celles décrites ci-dessus pour le E. M. I. 6262, d'où : $C_{RCA} \sim 13$ pF ; G (2400 volts) $\sim 10^8$. La fluctuation de temps de transit est : $\Delta t_f \sim 4.10^{-9}$ sec, et on a, en fonction du rendement :

R	$2\tau_0$	p 1/2
100 p. 100	8.10^{-9} sec	5.10^{-10} sec
80 p. 100	$6{,}4.10^{-9}$ sec	4.10^{-10} sec
25 p. 100	$3{,}4.10^{-9}$ sec	4.10^{-10} sec

La sensibilité indiquée pour la photocathode de ce P. M. est de 60 μA/lumen contre 30 à 35 μA/lumen pour le E. M. I. 6262. On en déduit : $k \sim 4$ à 5. Le calcul indique alors que le premier photo-électron produit seulement 1 volt à la grille de l'écréteuse.

F. — **Sélecteur à 60 canaux.** — Le système décrit ci-dessus a été utilisé pour plusieurs études. Par la suite, un sélecteur « Sunvic » à 60, 80 ou 120 canaux ayant été livré, je l'ai incorporé à l'installation (la partie ajoutée est entourée d'une ligne pointillée sur la figure 3).

Pour enregistrer le spectre en coïncidence avec le rayonnement r_2, il était nécessaire de disposer d'une « porte » n'ouvrant le sélecteur (relié à la voie lente I) que lorsqu'une impulsion était produite à la sortie de l'amplificateur à triple coïncidence.

Une telle porte existe à l'intérieur même du sélecteur Sunvic, mais son fonctionnement n'a pas donné satisfaction. J'ai construit une « porte » très simple, du type utilisé dans (55). Le schéma est donné figure 6. Un diviseur de tension est formé par une résistance de 22 KΩ et l'impédance anode-cathode d'une EL 84. Si la grille se trouve au

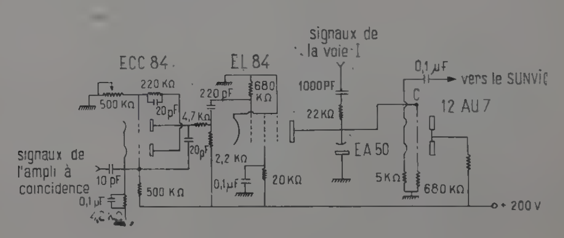


Fig. 6. — Porte.

potentiel de la cathode, l'impulsion de la voie I arrivant sur la grille du cathode follower (point C) est très petite ($\sim 1/40$ de son amplitude initiale). Si une impulsion de coïncidence (négative et d'amplitude ~ 50 volts) est produite en même temps par la ECC 84 montée en univibrateur, la EL 84 est bloquée et l'impulsion de la voie I arrive à la grille du cathode-follower avec son amplitude réelle (il y a en fait une légère atténuation due aux capacités du circuit). L'impulsion de coïncidence produite par l'univibrateur dure $\sim 2 \cdot 10^{-6}$ sec ; le temps de résolution de l'ensemble est donc : $\sim 3 \cdot 10^{-6}$ sec (ceci n'est pas gênant au point de vue du nombre des coïncidences fortuites, car c'est le temps de résolution de l'amplificateur à triple coïncidence qui compte, et, si on travaille avec la voie rapide, celui du circuit rapide).

Le cathode-follower (12 AU 7) délivre l'impulsion positive de sortie qui est envoyée à l'entrée du Sunvic.

Cette porte a fonctionné depuis plusieurs années sans aucun ennui.

L'ensemble schématisé sur la figure 3 permet en résumé de mesurer les vies moyennes des niveaux excités et d'établir les schémas de niveaux, grâce à des expériences de coïncidence. Nous verrons au cours de la partie expérimentale de ce travail que cet appareil m'a souvent permis de mesurer les coefficients de conversion des photons, c'est-à-dire de

connaître la nature de ces derniers, donc les spins et parités des niveaux excités. Cet appareil est bien adapté à l'étude des schémas de niveaux et à la mesure des probabilités de transition.

Spectromètres bêta.

Pour compléter les résultats obtenus à l'aide de l'installation de coïncidence « rapide-lente » (en particulier pour mesurer certains coefficients de conversion), j'ai été amené à étudier les spectres des raies de conversion. J'ai utilisé à cet effet le spectromètre β Slätis-Siegbahn à focalisation intermédiaire (d'abord au Collège de France, puis au Laboratoire de Physique Nucléaire d'Orsay) et le spectromètre β à lentille épaisse du Laboratoire de Synthèse Atomique, à Ivry. Ces deux spectromètres sont étudiés en détail dans (46) et (94).

CHAPITRE III

Introduction à la partie expérimentale. — Pour tenter d'expliquer quantitativement la réduction de la probabilité de transition constatée dans la région des noyaux déformés des terres rares, il est nécessaire, non seulement de connaître les périodes des niveaux excités, mais encore d'identifier les niveaux obtenus expérimentalement à des niveaux calculés par Nilsson (76) (84) et d'obtenir une certitude quant à la nature des photons émis.

C'est pourquoi j'ai étudié en détail les schémas de niveaux de quatre noyaux : ${}^{153}_{63}Eu$, ${}^{155}_{64}Gd$, ${}^{161}_{66}Dy$ et ${}^{187}_{75}Re$.

Ces noyaux ont été choisis parce qu'ils se trouvent aux deux extrémités de la région des noyaux déformés ($150 \leqslant A \leqslant 190$). On possède en effet un certain nombre de résultats expérimentaux dans la partie centrale de cette région, en ce qui concerne les transitions électriques dipolaires ; par contre, on savait peu de chose des probabilités des transitions E1 aux limites de cette zone, là où la déformation diminue en raison de l'approche des couches saturées.

Désintégration ${}^{153}_{64}Gd \xrightarrow{K} {}^{153}_{63}Eu$.

La désintégration de ${}^{153}_{62}Sm$ aboutit principalement à deux niveaux excités de 103 et 172 keV de ${}^{153}_{63}Eu$ (66) (67). Un rayonnement γ de 98 keV ayant été signalé (20) (59) dans la désintégration par capture K de ${}^{153}_{64}Gd$ (période 235 jours), alors qu'il n'a pas été mis en évidence

dans la désintégration de $^{153}_{62}Sm$, j'ai essayé — en collaboration avec Mme Marty — de préciser la nature de ce rayonnement (68).

Les sources ont été préparées à partir d'oxyde de gadolinium spectroscopiquement pur (Johnson Matthey) irradié pendant trois mois à la pile de Harwell ; on a laissé décroître le produit pendant deux mois pour éliminer les corps à périodes courtes : ^{159}Gd (18 heures), ^{161}Gd (4 minutes), ^{161}Tb (7 jours) ; il restait alors, avec une intensité de l'ordre de 1 p. 100 de celle de ^{153}Gd, des raies γ identifiables à celles de ^{160}Tb (73,5 jours).

Spectre β. — Dans l'étude des électrons de basse énergie (fig. 7) on trouve — déjà mises en évidence dans la désintégration de ^{153}Sm — les raies de conversion K, L et M des photons $\gamma_1 = 103$ keV et $\gamma_2 = 69$ keV (le rapport : $[I\gamma\,(69)/I\gamma\,(103)]Sm/[I\gamma\,(69)/I\gamma\,(103)]Gd = 1{,}2$ a été obtenu par comparaison des hauteurs des raies γ_{1K} et γ_{2L} pour des sources de Sm et de Gd).

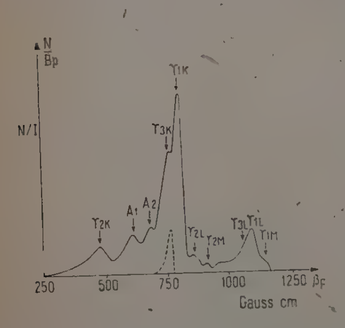


Fig. 7. — Spectre des électrons de conversion dans la désintégration du ^{153}Gd.

De plus, on met en évidence la raie de conversion K, γ_{3K} d'un photon de $98 \pm 0{,}5$ keV, très faiblement converti dans la couche L. Le rapport des intensités des raies de conversion des photons de 98 et 103 keV est :

$$\gamma_{3K}/\gamma_{1K} = 0{,}25 \pm 0{,}05.$$

Spectre γ. — Au compteur à scintillation, on détecte des photons de 41 keV (raie X_K de Eu), 69 keV et $100{,}2 \pm 0{,}7$ keV, avec des intensités relatives, compte tenu de l'efficacité du cristal scintillateur et des pics d'échappement : $I\gamma\,(41)/I\gamma\,(69)/I\gamma\,(100) = 100/5/55$.

Les photons de 98 keV ne sont pas en coïncidence avec la raie de 103 keV. Nous en concluons que la transition de 98 keV aboutit au niveau fondamental.

Coefficient de conversion du photon de 98 keV. — Par comparaison avec la raie de 103 keV émise dans la désintégration de ^{153}Sm, la raie de 100 keV apparaît élargie ; elle est décomposable en deux raies de 98 et 103 keV, d'intensités relatives : $I\gamma\,(98)/I\gamma\,(103) = 1{,}05 \pm 0{,}35$. On peut atteindre cette valeur d'une autre manière, à l'aide du rapport :

$$[I\gamma\,(69)/I\gamma\,(103)]Sm/[I\gamma\,(69)/I\gamma\,(98+103)]Gd$$

obtenu au compteur à scintillation, connaissant le rapport analogue mesuré au cours de l'étude des raies de conversion, on trouve :

$$I\gamma\,(98)/I\gamma\,(103) = 0,9 \pm 0,2.$$

Connaissant le coefficient de conversion du photon de 103 keV : $\alpha_K\,(103) = 1,2$ (66) (67), on en déduit pour le photon de 98 keV un coefficient de conversion :

$$\boxed{\alpha_K = 0,3 \pm 0,1}$$

Les valeurs théoriques (95) pour $Z = 63$ sont données ci-dessous :

$$\alpha_K(E1) = 0,226 \qquad \alpha_K(M1) = 1,48$$
$$\alpha_K(E2) = 1,1 \qquad \alpha_K(M2) = 12,6$$

Le photon de 98 keV est un dipôle électrique $[I\gamma\,(M2)/I\gamma\,(E1) < 1,2$ p. 100].

Périodes des niveaux excités. — MacGowan (59) ayant mesuré la période du niveau de 103 keV par coïncidences différées entre le spectre β et la raie de conversion du γ de 103 keV dans la désintégration du ^{153}Sm trouvait :

$$T\,1/2\,(103) = 3,4 \,.\, 10^{-9} \text{ sec.}$$

Dans cette étude le γ de 98 keV du ^{153}Gd était trouvé en coïncidence rapide ($T\,1/2 \leqslant 10^{-9}$ sec) avec la raie X_K.

Graham (39) par coïncidence entre le spectre β et les raies de conversion des γ trouvait :

$$T\,1/2\,(103) = 4 \pm 0,2 \,.\, 10^{-9} \text{ sec}; \qquad T\,1/2\,(172) = 1,4 \pm 0,4 \,.\, 10^{-10} \text{ sec.}$$

J'ai mesuré la période du niveau de 103 keV par coïncidence différée entre les γ de 69 keV et 103 keV du ^{153}Sm (101).

La méthode des moindres carrés appliquée aux résultats obtenus donne :

$$T\,1/2\,(103) = 4,1 \pm 0,1 \,.\, 10^{-9} \text{ sec.}$$

La méthode de Newton conduit à :

$$T\,1/2\,(103) = 4 \pm 0,2 \,.\, 10^{-9} \text{ sec.}$$

La période du niveau de 98 keV a été mesurée par coïncidence entre la raie X_K et le pic (103 + 98 keV) dans le ^{153}Gd. La courbe obtenue est visiblement complexe (coïncidences des X_K avec le γ de 103 keV et

avec le γ de 98 keV). J'ai alors mesuré, avec les mêmes réglages des sélecteurs, la courbe des coïncidences entre le rayonnement X_K et le γ de 103 keV dans le ^{153}Sm et j'en ai multiplié les ordonnées par un facteur tel que sa pente de $4 \cdot 10^{-9}$ sec vienne se superposer à la portion de la courbe du ^{153}Gd présentant une pente de $4 \cdot 10^{-9}$ sec. En faisant la différence de ces deux courbes, j'obtiens la courbe de coïncidence des X_K avec le γ de 98 keV (fig. 8).

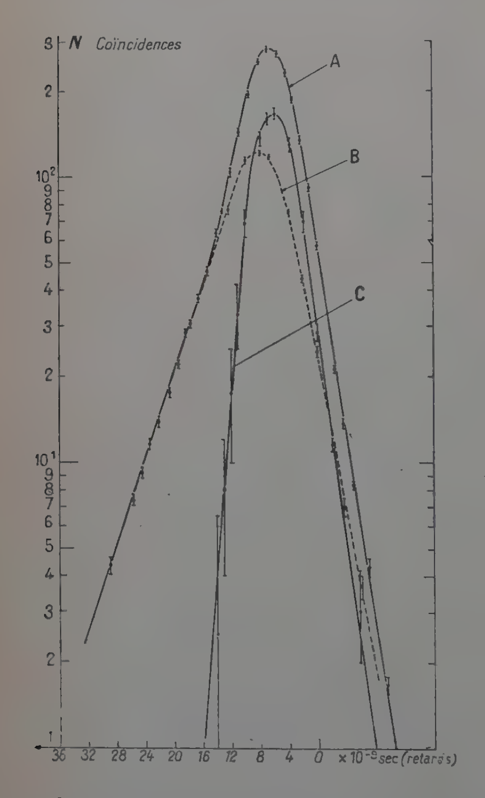


Fig. 8.

A. Courbe des coïncidences différées dans ^{153}Gd.

B. Courbe des coïncidences différées dans ^{153}Sm.

C. Courbe différence = coïncidence du rayonnement X_K avec le photon de 98 keV.

La pente de la courbe de coïncidence donne une limite supérieure pour la période :

$$T\,1/2\,(98) \leqslant 10^{-9} \text{ sec.}$$

La période du niveau de 172 keV a été mesurée par coïncidence entre le spectre β et le γ de 69 keV dans ^{153}Sm. Comme le pic de fuite du γ de 103 keV a une énergie de 75 keV, on observe également les coïncidences des β avec le γ de 103 keV. On prend alors la courbe de coïncidence des β avec le γ de 103 keV, en cadrant ce dernier dans la bande

d'un sélecteur et on fait, comme précédemment, la différence des ordonnées des deux courbes. On en déduit :

$$T\ 1/2\ (172) \leqslant 10^{-9}\ \text{sec.}$$

Remarque. — Le rapport des surfaces des courbes de coïncidence X_K — 98 et X_K — 103, nous fournit le rapport :

$$\frac{I\gamma\ (98)}{I\gamma\ (103)} = 1{,}2 \pm 0{,}4$$

en bon accord avec les déterminations du paragraphe précédent.

Discussion. — Le spin mesuré du niveau fondamental du noyau $^{153}_{63}$Eu est 5/2 (62). Nilsson prévoit un spin 3/2 + ou 5/2 +. Nous admettrons donc un spin 5/2 + (niveau 27 de la référence (84)).

Le niveau de 103 keV, se désexcitant par une transition M1 + E2 au niveau fondamental, possède un spin 3/2 + (65) (67) (77).

Le niveau de 98 keV, se désexcitant par une transition E1 au niveau fondamental, possède un spin : 3/2 — 5/2 — ou 7/2 —. Ce niveau peut être identifié à un niveau de Nilsson : $\Omega = 5/2$, —, très proche du niveau fondamental (niveau 36).

Le schéma de niveaux, déduit des résultats précédents, est donné figure 9. En face de chaque niveau sont indiqués les nombres quantiques :

$$\Omega,\ I,\ \pi,\ [N,\ n_z,\ \Lambda].$$

Fig. 9.
Schéma de niveaux de l'^{153}Eu.

Probabilité de la transition E1 de 98 keV. — Le niveau fondamental du noyau $^{151}_{63}$Eu est un niveau 5/2 —. On sait qu'il existe entre les déformations des deux noyaux ^{151}Eu et ^{153}Eu une très grande différence (δ 151 $\sim$ 0,15 ; δ 153 $\sim$ 0,3). Mottelson et Nilsson (77) expliquent ce brutal changement en admettant que la courbe donnant l'énergie du niveau fondamental en fonction de la déformation présente deux

minima pour $\delta \sim 0{,}15$ et $\delta \sim 0{,}3$ (voir chapitre premier). Quand on passe du nombre de neutrons 88 au nombre 90, le second minimum arrive à posséder une énergie moindre que le premier et le noyau est amené à prendre la grande déformation correspondante (on a alors $\Omega = 5/2 +$).

Du fait cependant de l'existence de ces deux minima, on doit s'attendre à retrouver l'état possédant la faible déformation $\delta \sim 0{,}15$ ($\Omega = 5/2 -$) comme état excité : il s'agit du niveau de 98 keV.

Remarque. — Le fait que le niveau de 98 keV ne soit pas (ou peu) peuplé dans la désintégration : ${}^{153}_{62}Sm \rightarrow {}^{153}_{63}Eu$ est expliqué (77) par le changement important de déformation ($\delta = 0{,}25 \rightarrow \delta \sim 0{,}15$) requis par cette transition.

Le noyau ^{153}Gd (89 neutrons) a certainement une faible déformation ; la transition au niveau de 98 keV peut donc se faire assez facilement (par contre les transitions aux autres niveaux ($\delta = 0{,}3$) sont réduites à cause du changement de déformation nécessaire).

J'ai fait le calcul de la probabilité de transition théorique en utilisant les fonctions d'onde de Nilsson et les formules IV et V. Les résultats de ce calcul pour les déformations $\delta = 0{,}1 - 0{,}2 - 0{,}3$ du noyau dans son état excité de 98 keV — l'état fondamental possédant une déformation $\delta = 0{,}3$ — sont donnés ci-dessous :

$\delta(5/2 -) \rightarrow \delta(5/2 +)$	$0{,}1 \rightarrow 0{,}3$	$0{,}2 \rightarrow 0{,}3$	$0{,}3 \rightarrow 0{,}3$
P_N (E1) Nilsson	8.10^9 (sec^{-1})	$1{,}65.10^9$ (sec^{-1})	4.10^3 (sec^{-1})

Nous avons donc, pour $\delta(5/2 -) \sim 0{,}15$: $\tau\gamma$ (Nilsson) $A^{2/3} E^3 = 10^{-11}$ sec. La limite supérieure de la période ($T\,1/2\,(98) \leqslant 10^{-9}$ sec) et la valeur : $\alpha_K(98) = 0{,}3 \pm 0{,}1$, permettent de calculer :

$$\tau\gamma \text{ (exp.) } A^{2/3} E^3 \leqslant 5.4 \,.\, 10^{-11} \text{ sec.}$$

Le facteur d'interdiction de la transition : $F = \frac{\tau\gamma \text{ (exp.)}}{\tau\gamma \text{ (W.)}}$ — $\tau\gamma$ (W.) étant la vie moyenne calculée à l'aide de la formule (III), chapitre premier —, a ici une valeur : $F \leqslant 8 \; 10^3$.

Introduisons un nouveau facteur d'interdiction $F_N = \frac{\tau\gamma \text{ (exp.)}}{\tau\gamma \text{ (Nilsson)}}$.

Si les calculs de Nilsson étaient parfaitement exacts, on devrait avoir : $F_N \sim 1$. Pour la transition de 98 keV nous avons :

$$F_N \leqslant 5{,}4$$

Nous discuterons des valeurs de F_N et de la variation de ces valeurs en fonction du nombre de masse du noyau dans la conclusion de cette étude (chap. IV).

Désintégration $^{155}_{63}Eu \xrightarrow{\beta} {}^{155}_{64}Gd$.

Cette désintégration a déjà fait l'objet de plusieurs études (14) (29) (32) (51) (56) (64) (91).

Les plus récentes (14) (51) aboutissent, en bon accord, au schéma de désintégration donné figure 10. Les nombres quantiques asymptotiques indiqués sont ceux donnés dans l'étude (14) et par Mottelson et Nilsson (77). Le seul point douteux de ce schéma est l'ordre d'émission des deux rayonnements de la cascade 86,5 — 18,8 keV. La nature E1 des photons de 86,5 et 105,4 keV paraît bien établie : (14) (29) (51) (64).

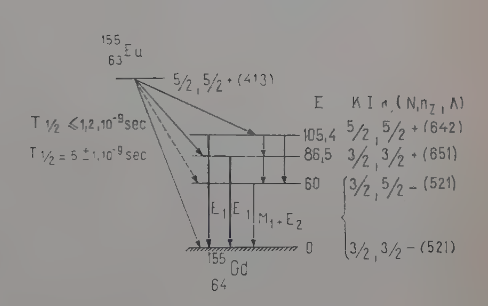


Fig. 10.
Schéma de niveaux du ^{155}Gd.

Le spin mesuré (48) (57) (97) du niveau fondamental de $^{155}_{64}Gd$ est **3/2**. Les deux premiers niveaux de rotation, de spins 5/2 et 7/2 (60 et 145 keV) ont été obtenus par excitation coulombienne (10) (44).

Cette étude a été entreprise dans le but de préciser l'énergie du premier niveau intrinsèque (18,8 ou 86,5 keV) et de mesurer les périodes des niveaux excités (105).

Les sources ont été obtenues en irradiant 20 mg d'oxyde de samarium spectroscopiquement pur (Johnson Matthey) pendant 1 mois à la pile P2 de Saclay (flux : $2 . 10^{12} n/cm^2/sec$). $^{155}_{63}Eu$ (période 1,7 an) était produit par la réaction :

$$^{154}Sm + n \rightarrow {}^{155}Sm\ (\sim 25\ \text{minutes}) \xrightarrow{-} {}^{155}Eu$$

$^{153}_{62}Sm$ (période 47 heures) étant également produit ($\sim$ 200 mc)

Il a fallu attendre 1 mois avant d'effectuer une séparation chromatographique. Celle-ci a fourni une source contenant peu de matière (condition nécessaire, les niveaux excités de ^{155}Gd n'étant alimentés que par des β d'énergie maximum 150 keV, qu'il était nécesssaire de détecter pour pouvoir faire des coïncidences).

Spectre β. — Sur le spectre β donné figure 11, on voit les raies de conversion K des photons de 86,5 et 105,4 keV, ainsi qu'une raie correspondant à la conversion K d'un photon de 122 keV (cette dernière raie provient de $^{152+154}$Eu présents à titre d'impuretés). On peut mesurer : $\frac{e^-_K\,(105{,}4)}{e^-_K\,(86{,}5)} = 0{,}9$, en bon accord avec (14) et (64).

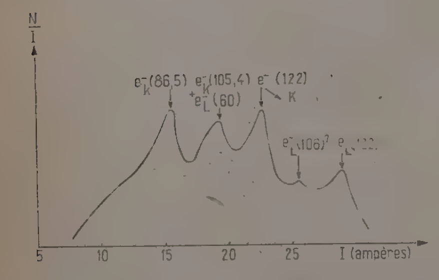


Fig. 11. — Spectre des électrons de conversion dans la désintégration de l'^{155}Eu.

Spectre γ. — Au compteur à scintillation, on détecte des photons de 42, 86, 106 et 120 keV. Compte tenu des différences d'efficacité et d'échappement, on obtient : $\frac{I\gamma\,(106)}{I\gamma\,(86)} = 0{,}65 \pm 0{,}05$.

Coïncidences $\gamma - \gamma$. — Les seules coïncidences $\gamma - \gamma$ attribuables au $^{155}_{64}$Gd sont produites par une cascade : 45-60 keV, les autres coïncidences étant dues à $^{152+154}$Eu présent.

Coïncidences $\beta - \gamma$. — Les β étaient détectés par un scintillateur plastique avant une épaisseur de 0,1 mm (faible efficacité γ) et le sélecteur de la voie β était réglé de façon à accepter seulement les β de très faibles énergies (on élimine ainsi la plus grande partie des β de ^{154}Eu). Un spectre γ était tracé pour chaque retard ajouté dans la voie rapide, du côté β. J'ai ainsi obtenu les périodes :

$$T_{1/2}\ (86{,}5) = 5 \pm 1 \cdot 10^{-9}\ \text{sec}$$
$$T_{1/2}\ (105{,}4) \leqslant 1{,}2 \cdot 10^{-9}\ \text{sec}$$

Le fait que les périodes soient différentes montre qu'il s'agit de deux niveaux distincts et place la transition de 18,8 keV entre le niveau de 105,4 et le niveau de 86,5 keV.

Coefficients de conversion. — Pour un retard supérieur à 10^{-8} sec dans la voie rapide β, on ne trouve plus en coïncidence que le photon de

86,5 keV et la raie X_K provenant de sa conversion (la figure 12 permet de comparer le spectre « *a* » obtenu avec un retard de 10^{-8} sec, au spectre « *b* » obtenu avec un retard nul. Les deux spectres sont normalisés à une même intensité pour le photon de 86,5 keV).

La mesure du coefficient de conversion est alors immédiate. On obtient, compte tenu des différences d'efficacité et d'échappement :

$$\boxed{\alpha_K(86{,}5) = 0{,}4 \pm 0{,}1}$$

en bon accord avec (14), qui donne :

$$\alpha_t(86{,}5) = 0{,}36.$$

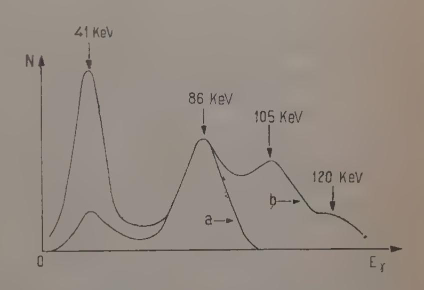


Fig. 12.
Coïncidences β-γ dans ^{155}Eu.

a : retard 10^{-8} sec dans la voie β.
b : retard 0 dans la voie β.

Les coefficients de conversion théorique pour $Z = 64$ et une énergie de 86 keV, calculée par Sliv (95) en tenant compte des dimensions finies du noyau, sont donnés ci-dessous :

$$\alpha_K(E1) = 0{,}22 \qquad \alpha_K(M1) = 1{,}6$$
$$\alpha_K(E2) = 0{,}92 \qquad \alpha_K(M2) = 13.$$

Le photon de 86,5 keV est bien un dipôle électrique :

$$\left[\frac{I\gamma\,(M2)}{I\gamma\,(E1)} \leqslant 2{,}2 \text{ p. } 100\right].$$

On peut déduire le coefficient de conversion du photon de 105,4 keV de l'ensemble des mesures. En effet :

$$\alpha_K(105{,}4) = \frac{e^-{}_K\,(105{,}4)}{e^-{}_K\,(86{,}5)} \cdot \frac{I\gamma\,(86{,}5)}{I\gamma\,(105{,}4)} \cdot \alpha_K(86{,}5).$$

En fait, la valeur obtenue sera une limite supérieure, car la raie de conversion L du photon de 60 keV est confondue avec la raie de conversion K du photon de 105,4 keV et le rapport mesuré plus haut est en réalité : $\dfrac{e^-{}_K\,(105{,}4) + e^-{}_L\,(60)}{e^-{}_K\,(86{,}5)} = 0{,}9$. On en déduit :

$$\boxed{\alpha_K(105{,}4) < 0{,}75}$$

Les valeurs théoriques correspondantes (95) sont données ci-dessous :

$$\alpha_K(E1) = 0,2 \qquad \alpha_K(M1) = 1,7$$
$$\alpha_K(E2) = 1 \qquad \alpha_K(M2) = 10$$

Le photon de 105,4 keV est donc lui aussi un dipôle électrique :

$$\left[\frac{I\gamma\ (M2)}{I\gamma\ (E1)} \leqslant 6 \text{ p. } 100\right].$$

Discussion. — Le niveau fondamental du noyau $^{155}_{63}$Eu (92 neutrons) possède certainement, comme le niveau fondamental du noyau $^{153}_{63}$Eu (90 neutrons) le spin 5/2 et la parité +.

Nilsson prévoit un spin 3/2, parité —, pour le noyau $^{155}_{64}$Gd, en bon accord avec le spin mesuré : (48) (57) (97).

Les niveaux de 86,5 et 105,4 keV, se désexcitant tous deux par des transitions E1 au niveau fondamental, ne peuvent posséder que les spins : 1/2, 3/2 ou 5/2, parité +.

Si l'un de ces deux niveaux possédait un spin 1/2, +, la transition β y aboutissant serait deux fois interdite ($\Delta I = 2$, non), donc très faible, ce qui est en désaccord avec les expériences (51) (64) qui montrent que des transitions β importantes (30 et 40 p. 100) aboutissent aux deux niveaux.

Deux niveaux intrinsèques : 3/2 + et 5/2 +, existent sur les courbes de Nilsson, proches du niveau fondamental (niveaux 55 et 57 de la référence (84)). Nous avons choisi d'attribuer le spin 3/2 au niveau de 86,5 keV et le spin 5/2 au niveau de 105,4 keV, en accord avec les autres auteurs (51) (77) (il est possible qu'il faille intervertir ces spins).

Remarque. — Nous admettons que le niveau de 105,4 keV est un niveau intrinsèque et non le premier niveau de la bande de rotation développée à partir du niveau de 86,5 keV, car le moment d'inertie du niveau de 86,5 keV serait alors extrêmement différent de celui du niveau fondamental $\left(\frac{\mathfrak{J}\ (0)}{\mathfrak{J}\ (86,5)} = 2,2\right.$ ou 3,1 selon le spin du niveau de 86,5 keV).

En conclusion, mes résultats montrent que le schéma de niveau de la figure 10 est correct — le premier niveau intrinsèque étant à 86,5 keV — et confirment la nature E1 des photons de 86,5 et 105,4 keV.

Probabilités des transitions E1 de 105,4 et 86,5 keV. — Si nous admettons que le niveau de 105,4 keV se désexcite essentiellement par la transition E1 de 105,4 keV (voir remarque ci-dessous), les limites supérieures de la période et du coefficient de conversion permettent de calculer :

$$\tau\gamma\ (\text{exp.})\ A^{2/3}\ E^3 \leqslant 1,8 \,.\, 10^{-10} \text{ sec}$$

pour la transition de 105,4 keV. La théorie donne d'autre part :

$$\tau\gamma\,(N)\;A^{2/3}\,E^3 = 2{,}42\,.\,10^{-11}\ \text{sec}$$

d'où :

$$\boxed{F_N\,(105{,}4) \leqslant 7{,}5}$$

De même, connaissant la période du niveau de 86,5 keV et le coefficient de conversion du photon de 86,5 keV, j'obtiens :

$$\tau\gamma\,(\text{exp.})\;A^{2/3}\,E^3 = 1{,}9 \pm 0{,}55\,.\,10^{-10}\ \text{sec}$$

la valeur théorique étant :

$$\tau\gamma\,(N)\;A^{2/3}\,E^3 = 9{,}82\,.\,10^{-11}\ \text{sec}$$

d'où :

$$\boxed{F_N\,(86{,}5) = 2 \pm 0{,}6}$$

Remarque. — Une valeur $\frac{\text{I trans }(105{,}4)}{\text{I trans }(18{,}8)} = 1{,}9$, nous a été communiquée (14).

Ceci conduit pour la transition de 105,4 keV à une valeur :

$$\tau\gamma\,(\text{exp.})\;A^{2/3}\,E^3 \leqslant 2{,}8\,.\,10^{-10}\ \text{sec}$$

d'où :

$$\boxed{F_N\,(105{,}4) \leqslant 12}$$

Si nous intervertissons les spins des niveaux de 86,5 et 105,4 keV, les nouveaux résultats fournis par les formules (IV) et (V) permettent alors de calculer :

$$\boxed{\begin{array}{l} F'_N\,(105{,}4) \leqslant 5 \\ F'_N\,(86{,}5) = 4{,}3 \pm 1{,}2 \end{array}}$$

Désintégration $^{161}_{65}\text{Tb} \xrightarrow{\beta} {}^{161}_{66}\text{Dy}$.

Dans des études récentes (2) (3) (5) (12) (96), des photons de 25,6, 27,7, 48,8, 57,3, 74,8, 78,3, 106,2, 132,1 keV ont été mis en évidence par spectrométrie à scintillation et par étude du spectre des électrons de conversion interne. Le spectre β, complexe, d'énergie maximum ~ 500 keV, a été décomposé en plusieurs spectres partiels, différents en nombre, en énergie maximum et en intensité, selon les auteurs.

Deux niveaux à 44 et 102 keV ont été mis en évidence par excitation coulombienne (45).

Le spin du niveau fondamental de ^{161}Dy a été mesuré comme égal à : 7/2, ou 3/2, ou 5/2 (29) (79) (80). Cette dernière valeur semble plus probable ; de plus, elle coïncide avec la prévision par Nilsson d'un spin 5/2 pour ce noyau.

Des mesures effectuées en coïncidence ont permis d'établir plusieurs schémas de niveaux et la nature des rayonnements les plus intenses a été déterminée. Il existe entre les différents auteurs un désaccord, tant sur la nature des photons de 25,6 keV (E1 ou M1) et 74,8 keV (E1 ou E2), que sur les énergies, spins et parités des niveaux excités.

L'étude de la désintégration du ^{161}Tb a donc été reprise (102) (103).

De l'oxyde de gadolinium, spectroscopiquement pur (Johnson-Matthey) a été irradié durant 8 jours à la pile P2 de Saclay. Le ^{161}Gd produit se désintègre avec une période de 3,6 mn, pour donner le ^{161}Tb (période 7 jours).

On a laissé décroître le ^{159}Gd (18 heures) formé en quantité importante, de 4 à 10 jours selon les expériences. L'activité restante était alors due au ^{161}Tb et au ^{153}Gd (235 jours).

Les sources étaient préparées par émulsion de la poudre dans du LC.600 dont on faisait des films minces.

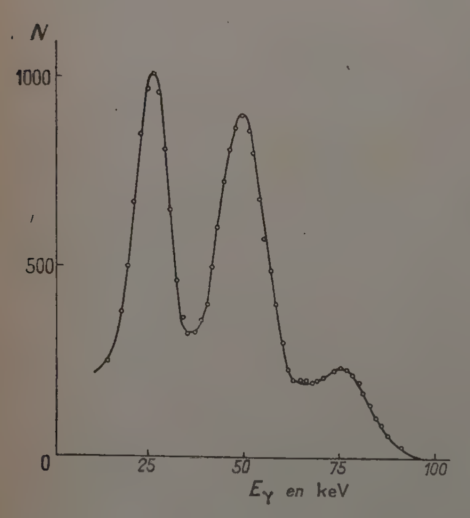


Fig. 13. — Coïncidences β-γ dans ^{161}Tb.

Spectre γ. — L'étude du spectre γ montre des pics à 26 keV, 46 keV, 77 keV, 100 keV. Les pics de 26, 46, 77 keV décroissent, et, après plusieurs périodes du ^{161}Tb, seuls demeurent apparents les pics de 41,5 keV et 100 keV du ^{153}Gd.

Coïncidences β — γ. — Un cristal d'anthracène servait de détecteur β, le détecteur γ se trouvant à 5 cm de la source pour éviter les additions. Le spectre γ obtenu est représenté figure 13 ; il se compose de 3 pics à 26 keV, 49 keV et 77 keV.

Une étude de la région des énergies supérieures à 100 keV n'a pas permis de déceler le photon de 132 keV, même en absorbant les pho-

tons moins énergiques par un écran de 0,5 mm de cuivre. Une limite peut être donnée $\frac{I\gamma(132)}{I\gamma(49)} \leqslant 0{,}6$ p. 100. Le même écran a été utilisé pour tenter de rendre visible le photon de 57 keV. Le résultat a été négatif.

Coïncidences entre les photons de 25,5 et 49 keV. — La courbe de coïncidence rapide entre les photons de 25,5 et 49 keV est donnée figure 14. Nous en déduisons, par la méthode des moindres carrés :

$$T\,1/2 = 2{,}7 \pm 0{,}2 \,.\, 10^{-8}\ \text{sec}$$

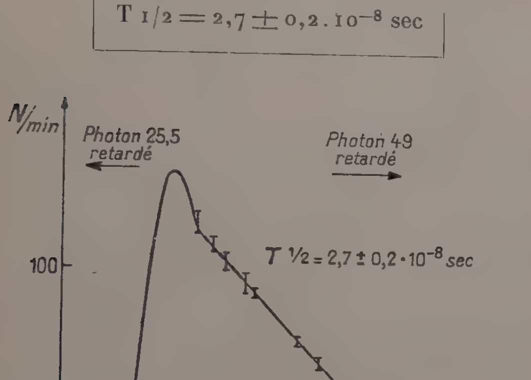


Fig. 14. — Période du niveau de 25,5 keV.

Cette période est celle du niveau de 25,5 keV, l'ordre des deux photons de la cascade 25,5-49 keV étant établi ici sans ambiguïté.

Le spectre en coïncidence avec le photon de 25,5 keV (les impulsions du spectre étant retardées de $5 \,.\, 10^{-8}$ sec) est représenté figure 15-1. On y voit le photon de 49 keV et son pic d'échappement. Les transitions de 106,2 et 78,3 keV, aboutissant au niveau de 25,5 keV d'après Cork (24), ne sont pas visibles (le faible fond vers ces énergies peut être dû aux coïncidences fortuites). On peut donner des limites :

$$\frac{I\gamma(78{,}3)}{I\gamma(49)} \leqslant 2 \text{ p. } 100 \quad \text{et} \quad \frac{I\gamma(106{,}2)}{I\gamma(49)} \leqslant 3 \text{ p. } 100.$$

Le spectre en coïncidence avec le photon de 49 keV (les impulsions

dues au photon de 49 keV étant retardées de $5 \cdot 10^{-8}$ sec) est représenté figure 15-2. On y voit uniquement le photon de 25,5 keV.

Ces résultats nous indiquent que les photons de 25,5 et 49 keV sont en cascade, définissant deux niveaux à 25,5 et 74,5 keV. Les mesures effectuées en coïncidence avec les β nous ont montré qu'il n'y a que trois photons intenses (25,5, 49, 77 keV). Le photon de 77 keV n'aboutissant ni au niveau de 25,5 keV ni au niveau de 74,5 keV d'après la figure 15, nous en déduisons qu'il aboutit au niveau fondamental.

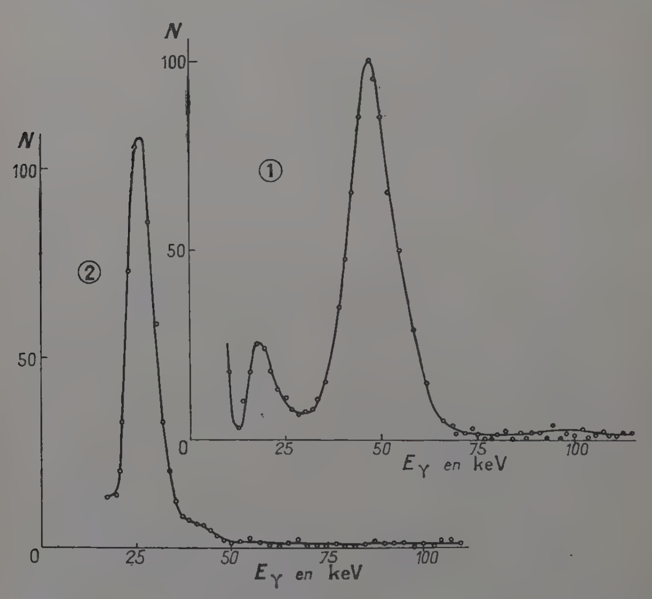


Fig. 15. — Coïncidences 25,5-49 keV.

1) Spectre en coïncidence avec le photon de 25,5 keV.
2) Spectre en coïncidence avec le photon de 49 keV.

Période du niveau de 74,5 keV. — Un cristal d'anthracène détectait les β, la bande du sélecteur étant fixée de façon à accepter le maximum de β, tout en discriminant au-dessus des γ les plus énergiques. Le spectre γ en coïncidence était analysé par le sélecteur Sunvic.

La courbe de coïncidence rapide entre les β et le photon de 49 keV est donnée figure 16 (courbe A) ainsi que la courbe de coïncidence entre les β et les X_K du ^{170}Tm, obtenue avec les mêmes réglages et ramenée à la même surface (courbe B).

La courbe A montre une réduction par 2 du taux de comptage en $3 \cdot 10^{-9}$ sec, du côté où l'on retarde les β. D'où :

$$T\ 1/2\ (74,5) \leqslant 3 \cdot 10^{-9}\ \text{sec.}$$

La pente de la courbe B est supérieure à la pente de la courbe A. Le niveau de 84 keV du ^{170}Tm ayant une période de $1,6 . 10^{-9}$ sec, on peut dire avec certitude que :

$$T\ 1/2\,(74,5) > 1,6 . 10^{-9}\ \text{sec}$$

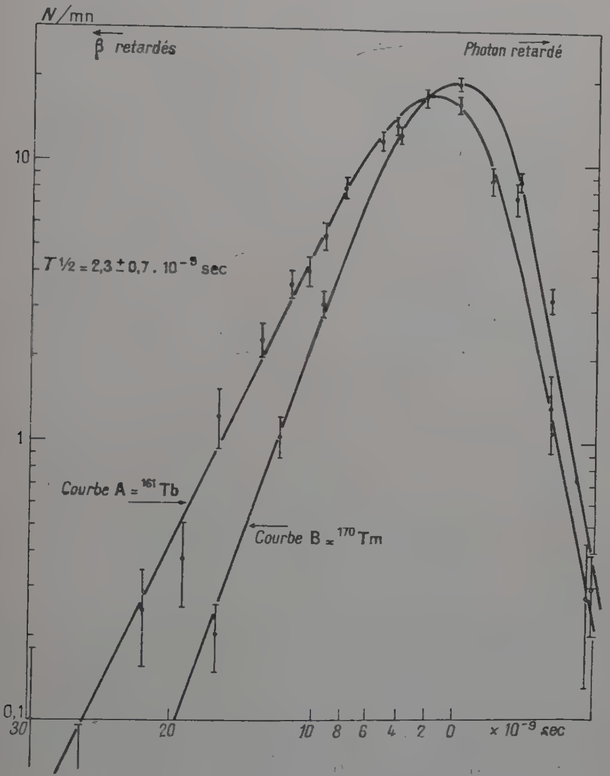


Fig. 16. — Période du niveau de 74,5 keV.

A : coïncidences dans le ^{161}Tb.
B : coïncidences dans le ^{170}Tm.

d'où enfin :

$$1,6 . 10^{-9}\ \text{sec} < T\ 1/2\,(74,5) \leqslant 3 . 10^{-9}\ \text{sec}$$

Coefficient de conversion du photon de 25,5 keV. — Soit N_c (β — 25,5) le nombre de coïncidences dues au photon de 25,5 keV et N(β) le nombre d'impulsions comptées dans le même temps par le détecteur β.

On a :

$$\text{(VI)} \qquad \frac{N_c(\beta - 25{,}5)}{N(\beta)} = \frac{I(25{,}5)\,.\,\omega\gamma\,.\,\varepsilon 25{,}5}{I(\beta)\,.\,(1 + \alpha_t(25{,}5))}$$

$I(25{,}5)$ et $I(\beta)$ étant les nombres de transitions par unité de temps, $\omega\gamma$ l'angle solide sous-tendu par le détecteur γ, $\varepsilon 25{,}5$ l'efficacité de ce dernier pour le photon de 25,5 keV, $\alpha_t(25{,}5)$ le coefficient de conversion total de ce photon.

Connaissant les dispositions géométriques et les écrans, on peut calculer des limites supérieures pour $\omega\gamma$ et $\varepsilon 25{,}5$. Comme on a toujours $\frac{I(25{,}5)}{I(\beta)} \leqslant 1$, on peut déduire de la formule (VI) :

$$\boxed{\alpha_t(25{,}5) < 3{,}3}$$

Les coefficients de conversion théorique dans la couche L pour $Z = 66$ et une énergie de 25,5 keV (90) sont donnés ci-dessous (Sliv n'a pas calculé les coefficients α_L)

$$\alpha_L\,(E1) = 1{,}86 \qquad \alpha_L\,(M1) = 19{,}2$$
$$\alpha_L\,(E2) = 870 \qquad \alpha_L\,(M2) = 2\,100.$$

On en déduit que le photon de 25,5 keV est un E1 pur.

Remarque. — Nous avons sûrement $\alpha_t(25{,}5) \geqslant 1{,}86$. En portant cette valeur dans l'équation VI, nous obtenons $\frac{I(25{,}5)}{I(\beta)} > 0{,}66$.

Coefficient de conversion du photon de 74,5 keV. — De la même manière que pour le photon de 25,5 keV, nous avons :

$$1 + \alpha_t(74{,}5) = \frac{I(74{,}5)\,.\,\omega\gamma\,.\,\varepsilon 74{,}5\,.\,N(\beta)}{I(\beta)\,.\,N_c(\beta - 74{,}5)}.$$

On a sûrement :

$$\frac{I(74{,}5)}{I(\beta)} < 1 - \frac{I(25{,}5)}{I(\beta)}$$

(en effet, les photons de 25,5 et 74,5 keV ne sont pas en coïncidence, donc la somme $I(25{,}5) + I(74{,}5)$ représente le nombre total de transitions désexcitant le niveau de 74,5 keV, ou, ce qui revient au même, le nombre de transitions β alimentant le niveau de 74,5 keV, ce dernier nombre étant certainement inférieur ou égal à $I(\beta)$, nombre total de transitions β).

On en déduit :

$$\boxed{\alpha_t(74{,}5) < 2{,}75}$$

Les valeurs théoriques des coefficients de conversion pour un photon de 74,5 keV et Z = 66 sont données ci-dessous (90) :

$$\alpha_{K+L}(E1) = 0{,}6175 \qquad \alpha_{K+L}(M1) = 6$$
$$\alpha_{K+L}(E2) = 6{,}67 \qquad \alpha_{K+L}(M2) = 67.$$
$$\alpha_{K+L}(E3) = 130{,}1$$

Le photon de 74,5 keV est donc un E1 :

$$\left[\frac{I\gamma(M2)}{I\gamma(E1)} \leqslant 4 \text{ p. } 100\right].$$

Coefficient de conversion du photon de 49 keV. — Une mesure effectuée en coïncidence rapide entre le photon de 25,5 keV et le photon de 49 keV avec un temps de résolution d'environ $6 \cdot 10^{-8}$ sec et un retard suffisant pour éliminer les coïncidences « promptes » ou à faible période, nous a permis de fixer une limite inférieure :

$$\frac{I\gamma(49)}{I\gamma(25.5)} > 0{,}32.$$

Nous avons :

$$1 + \alpha(49) \leqslant \frac{I\gamma(25{,}5)}{I\gamma(49)} \cdot [1 + \alpha(25{,}5)] ;$$

d'où :

$$\boxed{\alpha_t(49) \leqslant 12{,}5}$$

D'après les coefficients de conversion théoriques pour Z = 66 et une énergie de 49 keV (90), seuls sont possibles des mélanges E1 + M2 ou M1 + E2. Nous avons déterminé le photon de 74,5 keV comme étant de nature E1 (+ M2) ; la conservation de la parité nous oblige donc — le niveau de 25,5 keV et le niveau fondamental ayant des parités différentes — à adopter une nature M1 + E2 $\left[\frac{I\gamma(E2)}{I\gamma(M1)} < 10 \text{ p. } 100\right]$ pour le photon de 49 keV, en accord avec l'ensemble des autres auteurs.

Discussion — Un spin 3/2 + ou 5/2 + est prévu par Nilsson pour le ^{161}Tb. Le ^{159}Tb, qui a deux neutrons de moins, a un spin mesuré 3/2. Nous prendrons 3/2 + comme spin du ^{161}Tb.

Le spin mesuré des noyaux ^{161}Dy et ^{163}Dy est 5/2 (23) (79) (80). Cependant, on sait (45) que ces deux noyaux ont des déformations très différentes : $\frac{\mathcal{J}161}{\mathcal{J}163} \sim 1{,}6$; il ne s'agit donc pas de la même structure intrinsèque dans les deux cas. Nous admettrons, en accord avec Mottelson et Nilsson (77) et Bés (11), que le niveau fondamental du ^{161}Dy possède un spin 5/2 + (niveau 55 de la référence (84)), alors que le niveau fondamental du ^{163}Dy possède le spin 5/2 — (niveau 44), ces

deux niveaux étant très proches dans les courbes de Nilsson. Le niveau 5/2 — se retrouve, pour le noyau ^{161}Dy, comme niveau excité à 25,5 keV.

Le niveau excité de 74,5 keV est considéré comme un niveau intrinsèque et identifié au niveau 3/2 — (niveau 52) qui est lui aussi très proche du niveau fondamental.

On peut déduire de l'ensemble des mesures que plus de 27 p. 100 des β aboutissent au niveau de 74,5 keV et moins de 25 p. 100 au niveau fondamental. Le photon de 57 keV n'a pu être mis en évidence ni sur le spectre γ direct, ni sur le spectre γ en coïncidence avec les β ou les γ.

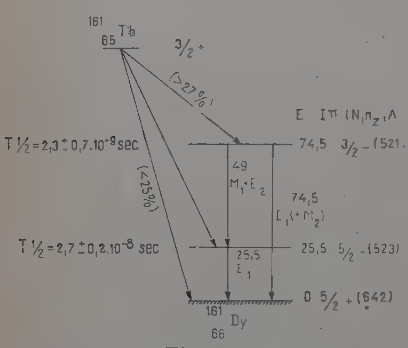


Fig. 17.
Schéma de niveaux du ^{161}Dy.

Un schéma de niveaux, basé sur ces résultats, est donné figure 17

Probabilité de la transition E1 de 25,5 keV. — La désexcitation du niveau de 25,5 keV s'effectuant uniquement par une transition de 25,5 keV, nous pouvons déduire $\tau\gamma$ de la période du niveau, connaissant le coefficient de conversion du photon de 25,5 keV, d'où :

$$\tau\gamma\,(\text{exp})\, A^{2/3}E^3 = 5,4 \pm 1,5\,.\,10^{-11} \text{ sec.}$$

Le calcul de la probabilité de transition théorique nous donne :

$$\tau\gamma\,(\text{N})\, A^{2/3}E^3 = 4,56\,.\,10^{-11} \text{ sec}$$

d'où :

$$\boxed{F_N = 1,2 \pm 0,35}$$

Probabilités de la transition E1 de 74,5 keV. — En admettant que le niveau de 74,5 keV est désexcité essentiellement par la transition de 74,5 keV, connaissant la période du niveau et le coefficient de conversion du photon de 74,5 keV, on pourrait calculer :

$$\tau\gamma\,(\text{exp})\, A^{2/3}E^3 \sim 4\,.\,10^{-11} \text{ sec.}$$

En fait, une étude récente (40) (confirmant les résultats expérimentaux donnés ici) fournit une valeur : $\frac{I\,(74,5)}{I\,(49)} \sim 0,14$.

On a alors :

$$\tau\gamma\,(\exp)\,A^{2/3}E^3 = 3{,}3 \pm 1\,.\,10^{-10}\ \text{sec.}$$

Le calcul de la probabilité de transition théorique nous donne :

$$\tau\gamma\,(N)\,A^{2/3}E^3 = 1{,}56\,.\,10^{-11}\ \text{sec}$$

d'où :

$$\boxed{F_N = 21 \pm 7}$$

Remarque. — Les calculs théoriques des probabilités de transition faits ci-dessus, à l'aide des formules données par Nilsson, sont en très bon accord avec les calculs analogues faits par Bés (11).

Désintégration $^{187}_{74}W \xrightarrow{\beta} {}^{187}_{75}Re$.

Les niveaux excités de $^{187}_{75}Re$ sont atteints par désintégration β de $^{187}_{74}W$ (période ~ 24 heures).

Des photons de 72, 134, 480, 550, 620, 686, 775, 866 keV ont été signalés par la majorité des auteurs (37) (61) (78) (86) (92) (99). D'autres auteurs (23) (33) ont pu mesurer, par surcroît, les électrons de conversion de photons moins intenses, de 206, 224, 241, 249, 510 keV et séparer la raie de 620 keV en un doublet 619 + 626 keV.

Toutes les décompositions du spectre β conduisent au même résultat : il existe deux transitions β. La première, d'énergie maximum 1,33 MeV, aboutit au niveau fondamental et son intensité est 20 p. 100 de celle du spectre total. La seconde, d'énergie maximum 0,63 MeV, aboutit au niveau de 686 keV et son intensité est 70 p. 100 de celle du spectre total. Un auteur (33) trouve une troisième transition β d'énergie maximum ~ 0,32 MeV dont l'intensité est d'environ 10 p. 100 de celle du spectre total (cette transition est d'ailleurs nécessaire pour peupler les niveaux les plus énergiques de $^{187}_{75}Re$).

Par excitation coulombienne (10) (19) (37) (38) (47) (60) (108), on a obtenu les deux premiers niveaux de rotation du niveau fondamental à 135 et 310 keV.

Une période de 5 10^{-7} sec, mesurée par différents auteurs, a été ensuite assignée au niveau de 206 keV.

Une expérience de corrélation angulaire entre les photons de 72 et 134 keV a été réalisée (106). Nous y reviendrons dans la discussion de nos résultats.

Aucune mesure des coefficients de conversion n'ayant été effectuée (sauf pour le photon de 134 keV), la nature des photons et par suite

les spins et parités des niveaux excités étaient mal connus (détermination basée uniquement sur les valeurs du rapport $\frac{\alpha_K}{\alpha_L}$).

J'ai donc repris l'étude de la désintégration ${}^{187}_{74}W \rightarrow {}^{187}_{75}Re$ (104).

Les sources destinées à la spectrométrie γ ont été préparées par irradiation de tungstène métallique en poudre, à la pile P1 de Chatillon.

Les sources destinées à la spectrométrie β ont été préparées par dépôt cathodique de tungstène, sur des feuilles d'aluminium de 0,5 micron d'épaisseur. Ces feuilles ont été ensuite irradiées pendant 8 jours à la pile P2 de Saclay.

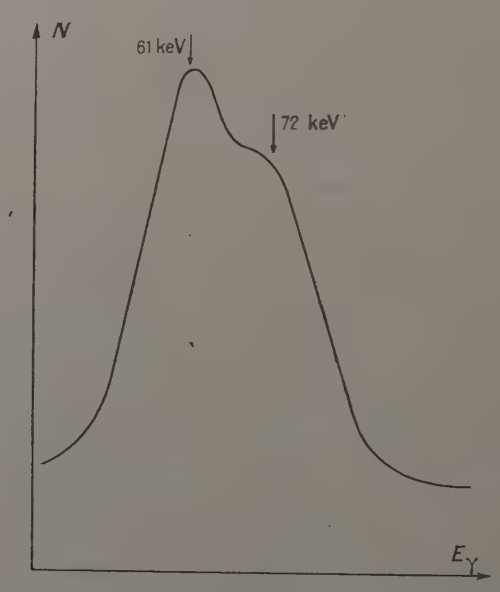


Fig. 18. — Pic (61 + 72) keV.

Spectre γ. — Le spectre γ de ${}^{187}_{74}W$ est composé de photons de (61 + 72) keV (~ 175), 134 keV (~ 35), 480 keV (~ 100), 550 keV (20 à 35), 620 keV (20 à 35), 690 keV (~ 100), 770 keV (~ 10), 870 keV (0,75 à 1). Les nombres entre parenthèses représentent l'intensité I_γ ramenée à 100 pour le photon de 690 keV, compte tenu des différences d'efficacité de l'iodure de sodium, des rapports : pic photoélectrique/spectre total et de l'échappement pour les photons les moins énergiques.

La figure 18 montre le pic (61 + 72) keV. Le photon de 72 keV apparaît comme une bosse sur le flanc de la raie X_K.

Coïncidences $\gamma - \gamma$. — 1° Le spectre en coïncidence avec le photon de 134 keV est composé des photons de (61 + 72), 480 et 550 keV. En faisant varier les retards, on voit que les photons de (61 + 72) et 550 keV sont en coïncidence rapide avec le photon de 134 keV ($T_{1/2}$ (134) $\leqslant 2 \cdot 10^{-9}$ sec), tandis que le photon de 480 keV n'est en coïncidence avec le photon de 134 keV que par l'intermédiaire d'un niveau de période : $T_{1/2} = 5 \pm 1 \cdot 10^{-7}$ sec.

2° En sélectionnant sur une voie le pic correspondant au photon de

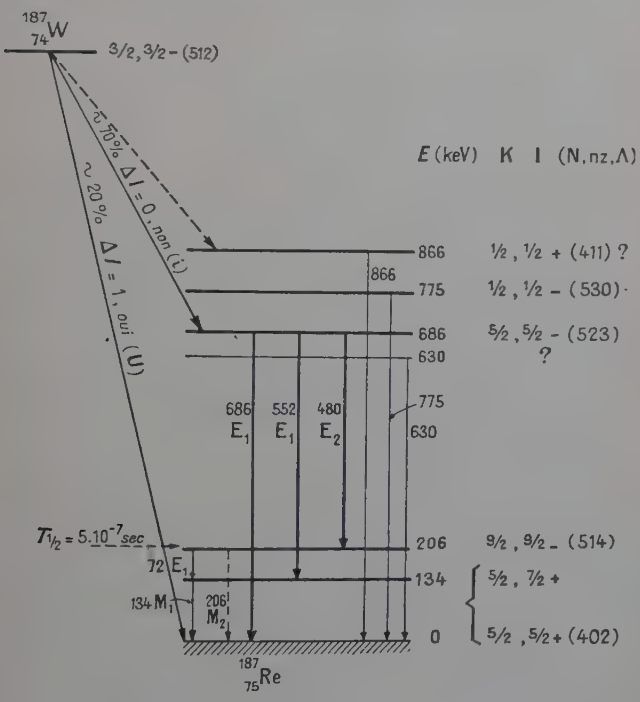


Fig. 19. — Schéma de niveaux du ^{187}Re.

480 keV et en introduisant sur cette voie un retard de 10^{-6} sec, on trouve en coïncidence un spectre composé d'un pic (61 + 72) keV, du photon de 134 keV et d'une faible bosse aux environs de 205 keV.

On peut mesurer :

$$\frac{I\gamma\,(61 + 72)}{I\gamma\,(134)} = 5 \pm 1$$

et donner une limite :

$$\frac{I\gamma\,(206)}{I\gamma\,(134)} \leqslant 10 \text{ p. } 100.$$

3° Ces expériences, ainsi que d'autres effectuées en coïncidence avec l'ensemble du spectre γ, ou avec le pic (61 + 72) keV, avec divers temps de résolution et divers retards, nous permettent d'affirmer que les photons de 690 et 770 keV aboutissent au niveau fondamental. Pour le photon de 620 keV, 90 p. 100 aboutissent sûrement au niveau fondamental, les 10 p. 100 restant pouvant correspondre au photon déjà signalé (23) (33) de 626 keV et aboutir au niveau de 134 keV. Le photon de 870 keV semble aboutir lui aussi au niveau fondamental. Toutefois, à cause de sa très faible intensité, nous ne pouvons l'affirmer.

Le schéma de niveaux donné figure 19 est basé sur ces résultats.

Coïncidences $\beta - \gamma$. — 1° Les β étaient détectés par un scintillateur plastique. J'ai pu ainsi mesurer une limite supérieure $T\,1/2 \leqslant 5.10^{-10}$ sec, pour les périodes des niveaux de 620 et 686 keV.

2° Si on compare, à l'aide d'un cristal d'anthracène, le spectre obtenu directement aux spectres β en coïncidence avec les photons de 72, 134, 686 keV, on constate que ces derniers ont des formes similaires et une énergie maximum d'environ 630 keV. Il ne semble pas y avoir comme dans le spectre direct une transition β importante d'énergie maximum $\sim$ 1,3 MeV. Nous pouvons en déduire que moins de 5 p. 100 du nombre total des transitions β aboutissent au niveau de 134 keV. La même limite supérieure de 5 p. 100 est valable en ce qui concerne les transitions au niveau de 206 keV.

Absorption sélective du photon de 72 keV. — L'énergie d'absorption K du rhénium est 71,7 keV. Il est important de déterminer si l'énergie du photon de « 72 » keV est supérieure, ou inférieure, à cette valeur, ceci afin de savoir si ce photon peut, ou non, être converti dans la couche K.

La mesure a d'abord été faite au compteur à scintillation. Le dispositif expérimental est représenté figure 20.

On pouvait interposer, sur le trajet du faisceau canalisé de photons, des écrans de tungstène, rhénium, osmium. Les dispositions géométriques étaient telles que les photons X_K de l'écran, réémis de façon isotrope après absorption de photons quelconques, avaient très peu de chances ($\leqslant 4$ p. 100) d'atteindre le détecteur.

On avait choisi une épaisseur de 0,4 g/cm² pour les écrans. Les valeurs calculées correspondantes du rapport N/N_0 (où N_0 est le nombre de photons atteignant le détecteur en l'absence d'écran et N l'écran étant mis en place) sont résumées dans le tableau I.

L'interprétation des résultats était difficile, étant donné qu'on ne sépare pas, au compteur à scintillation, les raies de 61 et 72 keV. Cependant, les courbes obtenues avec les écrans de W et Re étaient

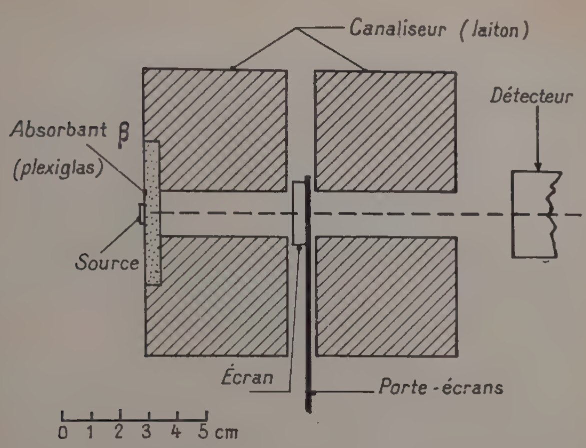


Fig. 20. — Absorption sélective du photon de 72 keV.
Dispositif expérimental.

identiques et différaient des courbes obtenues avec l'écran d'Os et sans écran — ces deux dernières étant peu différentes. Une décomposition du pic (61 + 72) keV, tentée à l'aide de ces résultats, donnait, compte tenu des différences d'efficacité de l'iodure de sodium, des différences d'absorption dans la fenêtre du compteur, des différences d'échappement du photon X_K de l'iode et du coefficient de fluorescence :

$$\frac{IX_K(61)}{I\gamma(72)} = 5,1 \pm 1.$$

Ces mesures ont été reprises, le détecteur étant un compteur proportionnel rempli de propane et de xénon.

Cette fois, les photons de 61 et 72 keV sont bien séparés si l'on con-

TABLEAU I

Énergie \ Écran	W	Re	Os
61 keV	~ 0,3	~ 0,3	~ 0,3
72 keV	~ 0,027	~ 0,02 si E > 71,7 ~ 0,3 si E < 71,7	~ 0,3
Énergie d'absorption critique	69,51	71,7 keV	73,9

sidère les raies d'énergie totale et encore mieux si l'on considère les raies correspondant à l'échappement hors du compteur d'un photon X_K du xénon. Les quatre courbes obtenues sans écran et avec les trois écrans sont données figure 21 (normalisées à une même intensité pour le photon de 61 keV).

Les résultats précédents sont confirmés : l'énergie exacte du photon est comprise entre 71,7 et 73,9 keV. Ce photon est donc converti dans la couche K du rhénium lors de la désintégration $^{187}_{74}W \rightarrow ^{187}_{75}Re$.

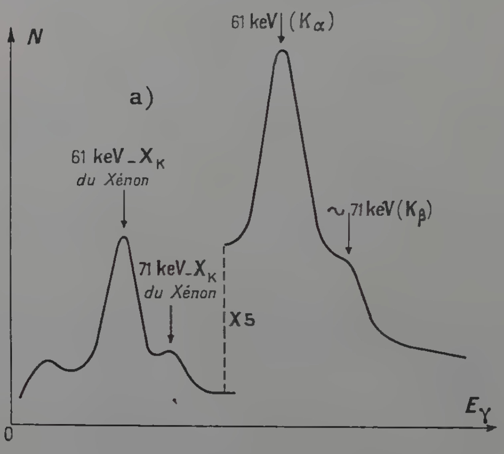


Fig. 21 *a*.

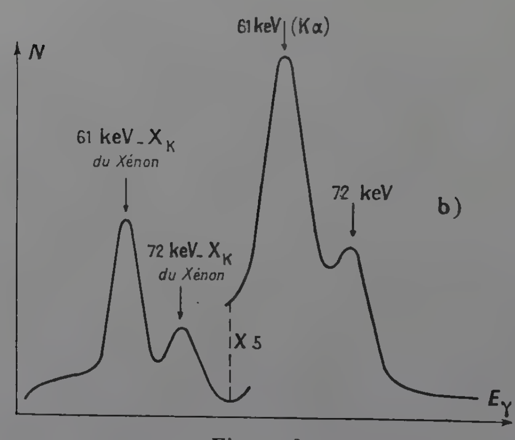


Fig. 21 *b*.

Fig. 21. — Compteur proportionnel.

a) avec écran Re ou W.

b) avec écran Os ou sans écran.

Ce résultat est en accord avec la valeur de 72 keV mesurée au cristal courbe (8) (78).

La décomposition, plus sûre que celle obtenue sur les spectres de scintillation, conduit à :

$$\frac{IX_K(61)}{I\gamma(72)} = 4,5$$

compte tenu des différences d'efficacité du compteur proportionnel à xénon, des différences d'absorption dans la fenêtre du compteur et du coefficient de fluorescence. Nous prendrons finalement :

$$\frac{IX_K(61)}{I\gamma(72)} = 5 \pm 1.$$

Ce résultat, joint à la valeur du rapport :

$$\frac{I\gamma(61+72)}{I\gamma(134)} = 5 \pm 0,5$$

obtenue sur le spectre γ direct, conduit au résultat suivant :

$$\boxed{\frac{I\gamma(72)}{I\gamma(134)} = 0,85 \pm 0,25}$$

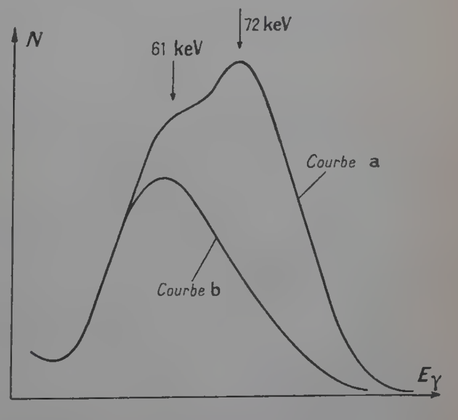


Fig. 22. — Coefficient de conversion α_K du photon de 72 keV.

a) Coïncidence avec le photon de 134 keV sans écran.

b) Même expérience, avec écran Re.

Coefficient de conversion K du photon de 72 keV. — L'expérience d'absorption critique au compteur à scintillation, décrite ci-dessus, a été reprise, mais cette fois en coïncidence avec le photon de 134 keV. Les courbes obtenues : *a*) sans écran ; *b*) avec l'écran de Re sont données figure 22 (normalisées comme celles de la figure 21). On en déduit, compte tenu des différences d'efficacité de l'iodure de sodium, des différences d'absorption dans la fenêtre du compteur et du coefficient de fluorescence :

$$\frac{IX_K(61)}{I\gamma(72)} = 1,6.$$

Le pic de 61 keV, comprenant, outre les photons X_K dus à la conversion du photon de 72 keV, ceux dus à la conversion des photons de 480 et 550 keV (qui sont en coïncidence avec le photon de 134 keV), cette expérience fournit seulement une limite supérieure :

$$\alpha_K (72) \leqslant 1{,}6$$

Les valeurs théoriques pour $Z = 75$ et une énergie de 72 keV (90) sont données ci-dessous (Sliv n'a pas calculé α_K pour cette énergie).

$$\alpha_K(E1) = 0{,}6 \qquad \alpha_K(M1) = 9{,}6$$
$$\alpha_K(E2) = 0{,}95 \qquad \alpha_K(M2) = 81.$$

On peut seulement dire que la transition de 72 keV est de nature électrique (faible mélange magnétique possible).

Spectre β. — 1) Les raies de conversion des photons les plus énergiques ont été étudiées à l'aide du spectromètre Slätis-Siegbahn. Les raies e_K^- (480), e_K^- (550) + e_L^- (480), e_K^- (630), e_K^- (686) + e_L^- (630), e_K^- (775) sont nettement visibles.

Les coefficients de conversion des photons ont été déterminés en comparant ces raies de conversion à la raie de conversion du photon de 661 keV du ^{137}Cs (dont le coefficient de conversion est bien connu), les intensités $I\gamma$ des photons de 661 keV (^{137}Cs) et 686 keV (^{187}W) ayant été comparées à l'aide d'un cristal INa (Tl).

Les résultats obtenus et les valeurs théoriques correspondantes sont donnés dans le tableau II (90) (95).

2) La partie du spectre β correspondant aux raies de conversion des photons de basses énergies a été étudiée à l'aide du spectromètre à len-

TABLEAU II

Eγ	E1	E2	M1	M2	Valeur mesurée	Nature
480	$6{,}7.10^{-3}$	$1{,}8.10^{-2}$	$5{,}6.10^{-2}$	$1{,}7.10^{-1}$	$1{,}95.10^{-2}$	E2 (M1 ⩽ 4 p. 100)
550	5.10^{-3}	$1{,}3.10^{-2}$	4.10^{-2}	$1{,}1.10^{-1}$	$\leqslant 2{,}9.10^{-2}$	E1, E2 (+ M1)
630	4.10^{-3}	10^{-2}	$2{,}9.10^{-2}$	8.10^{-2}	$< 6.10^{-2}$	E1, E2, M1
686	$3{,}2.10^{-3}$	$8{,}2.10^{-3}$	$2{,}3.10^{-2}$	6.10^{-2}	$\leqslant 6{,}9.10^{-3}$	E1, E2 (?)
775	$2{,}5.10^{-3}$	$6{,}5.10^{-3}$	$1{,}7.10^{-2}$	$4{,}2.10^{-2}$	$4{,}7.10^{-2}$	M2

tille épaisse du Laboratoire de Synthèse Atomique d'Ivry, en collaboration avec M. L. Feuvrais. La figure 23 reproduit le résultat de nos mesures. Nous voyons que la bonne résolution en énergie du spectromètre nous permet de séparer la raie de conversion $e^-_{L_1+L_2}$ du photon de 72 keV de la raie de conversion e^-_K du photon de 134 keV [La raie $e^-_{L_3}$ (72) est masquée par la raie e^-_K (134)].

Les énergies des deux photons sont : $72 \pm 0{,}5$ keV et $134 \pm 0{,}5$ keV.

Les raies e^-_{M+N} (72), e^-_L (134), e^-_{M+N} (134) sont également visibles. La raie e^-_K (206) n'est pas séparée des raies e^-_{M+N} (134). Nous pouvons seulement donner une limite supérieure : $e^-_K\,(206) \leqslant \frac{e^-_K\,(134)}{100}$.

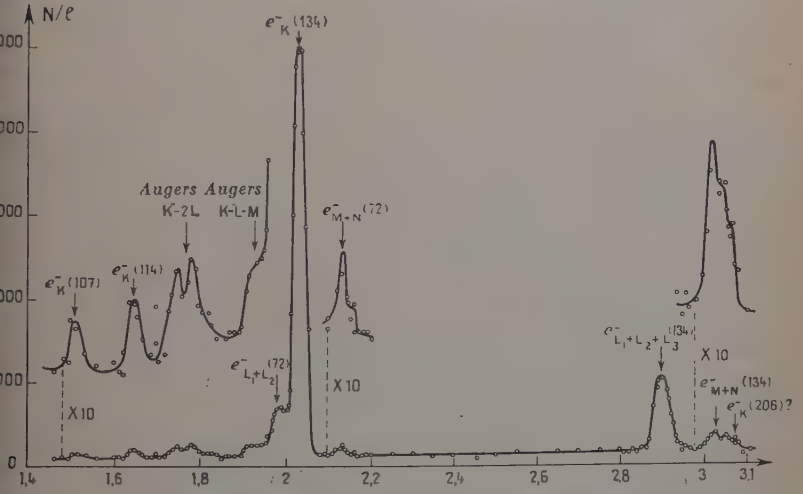


Fig. 23. — Raies de conversion des photons de basses énergies dans ^{187}W.

Coefficients de conversion des photons de 72 et 134 keV. — Nous avons comparé le spectre de la figure 23 à celui obtenu — dans les mêmes conditions — à l'aide d'une source de ^{191}Os d'intensité comparable. Cette source émet un photon de 129 keV dont le coefficient de conversion α_K est connu (35) par comparaison directe de la surface de la raie de conversion K et de la surface du spectre β alimentant le niveau de 129 keV. Les intensités $I\gamma$ des photons de 129 keV (^{191}Os) et de 134 keV (^{187}W) ont été comparées dans les mêmes conditions géométriques à l'aide d'un cristal d'INa (Tl).

On a alors :

$$\alpha_{L_1+L_2}(72\text{ keV}) = \frac{e^-_{L_1+L_2}\,(72\text{ keV})}{e^-_K\,(129\text{ keV})} \cdot \frac{I\gamma\,(129)}{I\gamma\,(72)} \cdot \alpha_K\,(129).$$

Nous connaissons le rapport : $\frac{I\gamma\,(129)}{I\gamma\,(134)}$ par la mesure directe ci-dessus ; nous avons mesuré précédemment : $\frac{I\gamma\,(134)}{I\gamma\,(72)}$, nous obtenons ainsi : $\frac{I\gamma\,(129)}{I\gamma\,(72)}$.

La surface $e^-_{L_1+L_2}$ (72 keV) est obtenue par une décomposition assez précise. Connaissant la valeur : $\alpha_K\,(129) = 1{,}72$ (35), nous en déduisons :

$$\boxed{\alpha_{L_1+L_2}\,(72) = 0{,}23 \pm 0{,}13}$$

Les valeurs théoriques de $\alpha_{L_1+L_2}$ pour une énergie de 72 keV et un $Z = 75$ sont données ci-dessous (90).

$$\alpha_{L_1+L_2}\,(E1) = 0{,}083 \qquad \alpha_{L_1+L_2}\,(M1) = 1{,}396$$
$$\alpha_{L_1+L_2}\,(E2) = 4{,}5 \qquad \alpha_{L_1+L_2}\,(M2) = 28{,}6.$$

Nous voyons que la valeur expérimentale conduit à un assignement unique quant à la nature du photon de 72 keV : celui-ci est un E1 $\left[\frac{I\gamma\,(M2)}{I\gamma\,(E1)} \leqslant 1{,}5 \text{ p. } 100\right]$.

La raie de conversion dans la couche L3 du photon de 72 keV n'étant pas séparée de la raie de conversion dans la couche K du photon de 134 keV, une correction est nécessaire si l'on veut connaître l'intensité réelle de cette dernière raie.

La valeur théorique de α_{L_3} (72 keV) est 0,028. Si nous corrigeons $e^-_K\,(134)$ en utilisant cette valeur (la correction est très faible) nous obtenons : $\alpha_K\,(134)$ par la formule :

$$\alpha_K\,(134) = \frac{e^-_K\,(134)}{e^-_K\,(129)} \cdot \frac{I\gamma\,(129)}{I\gamma\,(134)} \cdot \alpha_K\,(129)$$

d'où :

$$\boxed{\alpha_K\,(134) = 1{,}5 \pm 0{,}4}$$

La comparaison directe des surfaces des raies $e^-_K\,(134)$ et $e^-_L\,(134)$ nous fournit la valeur : $\frac{\alpha_K}{\alpha_L}\,(134) \sim 5$, d'où nous tirons :

$$\boxed{\alpha_L\,(134) = 0{,}3 \pm 0{,}1}$$

Ce photon étant de nature M1 + E2 — puisqu'il désexcite le premier niveau de rotation — nous pouvons déduire de ce résultat un pourcentage de mélange : $\frac{I\gamma\,(E2)}{I\gamma\,(M1)} \leqslant 25$ p. 100.

Transition de 206 keV. — Nous avons vu plus haut que $\frac{I\gamma\,(206)}{I\gamma\,(134)} \leqslant 0{,}1$. On a donc, en prenant le plus petit coefficient de conversion possible pour le photon de 134 keV : $\frac{\text{I trans }(206)}{\text{I trans }(134)} \leqslant 0{,}05$.

L'expérience conduisant à cette valeur ayant été faite en coïncidence retardée avec le photon de 480 keV (voir le paragraphe : coïncidences $\gamma - \gamma$) on n'observe que la désexcitation du niveau de 206 keV. Celle-ci consistant en une cascade : 72 — 134 keV, on a :

$$\text{I trans }(72) = \text{I trans }(134) \qquad \text{d'où} \qquad \frac{\text{I trans }(206)}{\text{I trans }(72)} \leqslant 0{,}05,$$

c'est-à-dire :

$$\text{P}\,\gamma\,(206) \leqslant 0{,}05.\ \text{P niveau }(206) \qquad \text{et} \qquad \frac{I\gamma\,(206)}{I\gamma\,(72)} \leqslant 0{,}15.$$

Si le photon de 206 keV était un E1, le rapport : $\frac{I\gamma\,(206)}{I\gamma\,(72)}$ mesuré serait au moins mille fois plus petit que le rapport prévu par les règles d'embranchement (chap. 1er), ce qui semble impossible à expliquer.

Le photon de 206 keV peut être un M2 ; alors nous avons un très petit facteur d'interdiction pour cette transition : $F \geqslant 17$.

Discussion. — Le spin mesuré (93) de l'état fondamental des noyaux $^{187}_{75}$Re et $^{185}_{75}$Re est 5/2. Les courbes de Nilsson (84) montrent qu'il s'agit dans les deux cas du même niveau 5/2 + (niveau 31). Le niveau de 134 keV est le premier niveau de rotation 7/2 + trouvé par excitation coulombienne. Le spin du niveau de 206 keV ne peut être que : 9/2 —, 7/2 —, 5/2 — (à cause de la nature E1 de la transition de 72 keV). Le spin 9/2 — conduit à une nature M2 pour la transition de 206 keV, et à une nature E1 « interdit K » (ordre d'interdiction 1) pour le photon de 72 keV.

Une orbite 9/2 — existe dans cette région (niveau 32) ; elle apparaît comme état excité à 496 keV du $^{183}_{75}$Re (82) (aucun autre niveau de parité —, proche du niveau 31, n'existe dans cette région).

Pour le niveau fondamental de $^{187}_{74}$W (113 neutrons), Nilsson prévoit les spins : 1/2 —, 3/2 —, 7/2 —.

$^{183}_{74}$W et $^{185}_{76}$Os (109 neutrons) ont un spin 1/2 —

$^{187}_{76}$Os et $^{185}_{74}$W (111 neutrons) ont respectivement les spins 1/2 — et 3/2 —.

$^{189}_{76}$Os (113 neutrons) a un spin 3/2 —.

Ceci conduit au spin 3/2 — (niveau 62) pour $^{187}_{74}$W (113 neutrons). Ce résultat semble correct ; en effet :

1) Le spin 7/2 — conduirait à des transitions β importantes aux niveaux de 134 et 206 keV.

2) Le spin 1/2 — alimenterait des niveaux excités de même nature que ceux trouvés dans la désintégration : ${}^{185}_{76}Os \rightarrow {}^{185}_{75}Re$ (69). Or, la différence est nette : le niveau le plus peuplé (79 p. 100) de ${}^{185}_{75}Re$ est un niveau 1/2 + qui se désexcite par une transition unique au niveau fondamental, alors que le niveau le plus peuplé (70 p. 100) de ${}^{187}_{75}Re$ se désexcite à la fois aux niveaux : 5/2 +, 7/2 +, 9/2 —, avec des intensités comparables.

En ce qui concerne le niveau de 686 keV, le seul spin en accord avec une transition β dominante à ce niveau, avec les intensités relatives des transitions de : 480, 552, 686 keV et avec leurs coefficients de conversion est : 5/2 —. Une orbite 5/2 — existe dans cette région, provenant de la couche h 9/2 (voir la courbe V de la référence (77)). Ceci conduit à une nature E2 pour le photon de 480 keV et à une nature E1 pour les photons de 552 et 686 keV.

Etant donné le caractère M2 de la transition de 775 keV, le spin du niveau de 775 keV est 1/2 —.

Nous ne possédons pas assez de données pour assigner des spins aux niveaux de 630 keV et 866 (ou 1 000) keV.

Le schéma de niveaux de la figure 19 résume l'ensemble de ces conclusions.

Remarques. — 1) Une expérience de corrélation angulaire (106) entre les photons de 72 et 134 keV, a été réalisée. Les auteurs, admettant une cascade 3/2 + (E2) 7/2 + (M1 et E2) 5/2 + trouvent un bon accord en admettant un faible mélange E2.

Si nous reprenons leurs résultats avec la cascade :

$$9/2 - (E1)\ 7/2 + (M1 + E2)\ 5/2 +,$$

l'accord est possible, mais nous trouvons un pourcentage de mélange : $\frac{I_\gamma(E2)}{I_\gamma(M1)} > 35$ p. 100, nettement trop élevé.

Les cascades :

$$7/2 - (E1)\ 7/2 + (M1 + E2)\ 5/2 +$$

ou :

$$5/2 - (E1)\ 7/2 + (M1 + E2)\ 5/2 +$$

conduiraient à des pourcentages de mélange :

$$\frac{I_\gamma(E2)}{I_\gamma(M1)} < 4 \text{ p. } 100 \text{ et } 12 \text{ p. } 100 < \frac{I_\gamma(E2)}{I_\gamma(M1)} < 36 \text{ p. } 100$$

mais les spins 5/2 — et 7/2 — pour le niveau de 206 keV ont été éliminés en raison de la très faible intensité de la transition de 206 keV et de l'absence de niveaux possédant les spins 7/2 et 5/2 et la parité — sur les courbes de Nilsson, pour une énergie peu différente de celle du niveau fondamental.

Je pense que la précision de cette expérience (où l'on ne sépare pas le photon de 72 keV de la raie X_K) n'est pas suffisante pour mettre en doute l'attribution du spin 9/2 au niveau de 206 keV.

2) Les résultats ne concordent pas en ce qui concerne la forme du spectre β le plus énergique (E max ~ 1,33 MeV) : deux auteurs (86) trouvent une forme « permise », d'autres (33) une forme « unique » ($\Delta I = 2$, oui). Ce dernier résultat toutefois semble en désaccord avec la valeur relativement faible de log *ft* (log *ft* ~ 8).

Notre schéma (fig. 19) conduit à un assignement : $\Delta I = 1$, oui, non interdit par les règles de sélection asymptotique. La valeur de log *ft* généralement observée pour une telle transition n'est pas en désaccord avec la valeur indiquée plus haut.

La forme « unique » indiquant : $\Delta I = 2$, oui, conduirait à une valeur de : log *ft* nettement supérieure (77) : dans le cas d'une transition : 1/2 — [510] → 5/2 + [402] ($^{185}Os \rightarrow {}^{185}Re$), on aurait : log *ft* > 9,3 (les nombres entre crochets sont les nombres quantiques asymptotiques).

3) La mesure des coefficients de conversion des photons de 480 et 550 keV (tableau II) nous permet de calculer une limite supérieure de la contribution fournie à la raie X_K par la conversion de ces photons, dans l'expérience de la figure 22. Nous pouvons en déduire :

$$\boxed{\alpha_K(72) = 1{,}4 \pm 0{,}2}$$

(d'ou :

$$0{,}6.10^{-2} < \frac{I\gamma\,(M2)}{I\gamma\,(E1)} < 1{,}25.10^{-2}).$$

Probabilité de la transition E1 de 72 keV. — Le niveau de 206 keV se désexcitant principalement par une transition de 72 keV, on a, connaissant le coefficient de conversion du photon de 72 keV :

$$\tau\gamma\,(\text{exp})\,A^{2/3}\,E^3 = 1{,}8 \pm 0{,}4.10^{-8}\ \text{sec.}$$

La transition de 72 keV étant « interdite K » l'application de la formule (IV) conduit à $P_N(E1) \equiv 0$.

CHAPITRE IV

Discussion.

En ce qui concerne les trois premiers noyaux étudiés au cours de cette thèse, on peut estimer que l'accord, entre les résultats expérimentaux et les calculs théoriques utilisant le modèle de Nilsson, est très bon.

Il est intéressant d'étudier systématiquement la variation de la vie moyenne et du facteur d'interdiction des transitions dipolaires électriques à travers toute la région des terres rares.

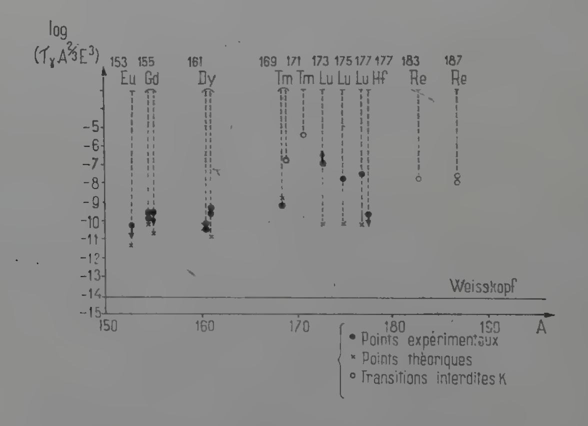


Fig. 24. — Schémas de niveaux de ^{185}Re et ^{183}Re.

Le tableau III indique — pour 11 noyaux appartenant à la région des terres rares — les vies moyennes expérimentales et théoriques et les facteurs d'interdiction de 14 transitions dipolaires électriques (Je n'ai indiqué dans ce tableau que des transitions dont la nature dipolaire électrique est bien démontrée. Le choix ainsi fait sera justifié dans l'Appendice A. On trouvera également dans cet appendice les références correspondant aux résultats indiqués dans le tableau III).

La figure 24 représente la variation de log $(\tau\gamma . A^{2/3} . E^3)$, en fonction de A, nombre de masse du noyau. Les points représentent les valeurs expérimentales, les cercles les valeurs expérimentales correspondant à

TABLEAU III

Noyau final	Nucléon impair	υ	Niveaux : K, π [N, n_z, Λ]	Eγ (keV)	T1/2 (sec)	$\log(\tau\gamma A^{2/3}E^3)$ (Exp)	$\log(\tau\gamma A^{2/3}E^3)$ (Nilsson)	F	F_N
$^{153}_{63}$Eu	p	0	5/2 — [532] → 5/2 + [413]	98	$\leqslant 10^{-9}$	$\leqslant -10{,}27$	— 11	$\leqslant 8.10^3$	$\leqslant 5{,}4$
$^{155}_{64}$Gd	n	0	3/2 + [651] → 3/2 — [521] 5/2 + [642] → 3/2 — [521]	86 106	5 ± 1.10^{-9} $\leqslant 1{,}2.10^{-9}$	— 9,74 < — 9,75	— 10 — 10,6	$2{,}8 \pm 0{,}8.10^4$ $\leqslant 2{,}7.10^4$	$2 \pm 0{,}6$ $\leqslant 7{,}5$
$^{161}_{66}$Dy	n	0	5/2 — [523] → 5/2 + [642] 3/2 — [521] → 5/2 + [642]	25,6 74,5	$2{,}7 \pm 0{,}2.10^{-8}$ $2{,}3 \pm 0{,}7.10^{-9}$	— 10,28 — 9,5	— 10,34 — 10,8	8 ± 2.10^3 $5 \pm 1{,}5.10^4$	$1{,}2 \pm 0{,}35$ 21 ± 7
$^{169}_{69}$Tm	p	0 2	7/2 — [523] → 7/2 + [404] 7/2 — [523] → 1/2 + [402]	63 261	$4{,}5.10^{-8}$	— 9,24 — 6,55	— 9 ?	8 ± 2.10^4 $4{,}2.10^7$	0,6 ?
$^{171}_{69}$Tm	p	2	7/2 — [523] → 1/2 + [402]	307	$2{,}5.10^{-6}$	— 5,36	?	$6{,}5.10^8$	?
$^{173}_{71}$Lu	p	0	9/2 — [514] → 7/2 + [404]	124	$> 10^{-6}$	> — 7,05	— 10,03	$> 1{,}3\ 10^7$	$> 9{,}6.10^2$
$^{175}_{71}$Lu	p	0	9/2 — [514] → 7/2 + [404]	396	$3{,}4 \pm 0{,}3.10^{-9}$	— 7,86	— 10,07	$2 \pm 0{,}2.10^6$	$1{,}6.10^2$
$^{177}_{71}$Lu	p	0	9/2 — [514] → 7/2 + [404]	148	$1{,}25.10^{-7}$	— 7,56	— 10,05	4.10^6	$3{,}3.10^2$
$^{177}_{72}$Hf	n	0	?	208	$< 4.10^{-10}$	< — 9,75	?	$< 2{,}6.10^4$	?
$^{183}_{75}$Re	p	1	9/2 — [514] → 5/2 + [402]	382	8.10^{-9}	— 7,7	?	$3{,}5 \pm 1{,}5.10^6$	?
$^{187}_{75}$Re	p	1	9/2 — [514] → 5/2 + [402]	72	5.10^{-7}	— 7,7	?	$3{,}5 \pm 1{,}5.10^6$	?

des transitions interdites K, les croix les valeurs théoriques que j'ai calculées à l'aide des formules IV et V. Une droite horizontale représente la prévision de Weisskopf (formule III).

Transitions non interdites K. — Si nous ne considérons pas les transitions interdites K, il est à remarquer que les valeurs expérimentales de $\tau\gamma . A^{2/3} . E^3$ sont très groupées (comprises entre $7 . 10^{-11}$ sec et $5.8 . 10^{-10}$ sec) et très proches des valeurs théoriques (l'écart le plus grand ayant lieu pour la transition de 74,5 keV du ^{161}Dy, avec : $F_N \leqslant 28$), avec la seule exception des trois isotopes du lutécium, de masses 173, 175, 177. Ces noyaux représentent en fait une seule exception car les niveaux — initial et final — entre lesquels s'effectue la transition E1 sont les mêmes dans les trois isotopes. Comme on pouvait donc s'y attendre, les trois valeurs expérimentales sont assez proches et elles sont très différentes de la valeur théorique ($F_N > 160$).

Il existe donc, dans ce cas, une interdiction de l'ordre de $2 . 10^2$, dont les calculs basés sur les fonctions d'onde du modèle de Nilsson ne rendent pas compte.

Or, il semble (77) (84) que le niveau initial : 9/2 — [514] (niveau 32 de la référence (84), présente une anomalie : il n'apparaît dans aucun noyau comme niveau fondamental, ce qui permet de penser que l'énergie de couplage par paire de deux particules sur ce niveau est très grande.

Le potentiel de Nilsson ne tenant pas compte de cette énergie de couplage par paire, il est possible que la fonction d'onde réelle soit assez différente de la fonction d'onde utilisée dans les calculs pour expliquer le désaccord observé [Dans certains cas, il suffit d'un faible changement de la fonction d'onde pour produire un énorme changement de la probabilité de transition : cas de la transition γ de 98 keV de ^{153}Eu où le faible changement de la fonction d'onde produit par le passage de la déformation $\delta = 0,2$ à la déformation $\delta = 0,3$ suffit à produire une disparition presque complète de la probabilité de transition].

Transitions interdites K. — Le calcul théorique de la probabilité de transition à l'aide des formules (IV) et (V) aboutit, dans le cas de transitions interdites K, à : $P_N (E1) \equiv 0$.

Les résultats expérimentaux correspondant à des transitions de ce type ne peuvent être comparés à aucun autre calcul, car il n'existe actuellement aucune prévision théorique des probabilités des transitions interdites K.

Expérimentalement, les probabilités de ces transitions sont réduites (facteur 10^{-2} à 10^{-4}) par rapport aux probabilités des transitions permises par les règles de sélection sur le nombre quantique K.

RÉSUMÉ ET CONCLUSION

Au cours de cette thèse, j'ai pu mettre en évidence, dans chacune des quatre désintégrations étudiées expérimentalement, une ou plusieurs transitions dipolaires électriques et mesurer les périodes (ou les limites supérieures des périodes) des niveaux correspondants.

J'ai pu mesurer pour la première fois les périodes suivantes :

^{155}Gd : niveau de 86,5 keV : $T\,1/2 = 5 \pm 1 \,.\, 10^{-9}$ sec

^{161}Dy { niveau de 25,5 keV : $T\,1/2 = 2{,}7 \pm 0{,}2 \,.\, 10^{-8}$ sec
niveau de 74,5 keV : $1{,}6 \,.\, 10^{-9} < T\,1/2 \leqslant 3 \,.\, 10^{-9}$ sec

et donner une limite supérieure :

^{155}Gd : niveau de 105,4 keV : $T\,1/2 \leqslant 1{,}2 \,.\, 10^{-9}$ sec.

La période du niveau de 206 keV du ^{187}W ($T\,1/2 = 5 \pm 1 \,.\, 10^{-7}$ sec) et la limite supérieure de la période du niveau de 98 keV de ^{153}Eu ($T\,1/2 \leqslant 10^{-9}$ sec) ont été vérifiées.

Des expériences de coïncidence, ainsi que la mesure des coefficients de conversion de la plupart des photons, ont permis de proposer dans chaque cas des schémas de désintégration et d'identifier la plupart des niveaux excités mis en évidence à des niveaux théoriques calculés par Nilsson en utilisant un modèle à particules indépendantes tenant compte de la déformation des noyaux.

Les résultats résumés ci-dessus, ainsi que tous les résultats connus concernant les transitions E1 dans la région des terres rares, ont été rassemblés et les probabilités expérimentales des transitions dipolaires électriques ont été comparées d'une part aux prévisions théoriques de Weisskopf, d'autre part aux calculs que j'ai effectués dans le cadre du modèle de Nilsson.

La plupart des résultats expérimentaux sont en bon accord avec les probabilités de transitions théoriques calculées à l'aide du modèle de Nilsson. Ce modèle n'est cependant pas parfait, comme le montre l'exception des isotopes du lutécium.

Il serait intéressant de refaire le calcul des fonctions d'onde de Nilsson, en tenant compte de l'énergie de couplage par paire des nucléons, qui semble jouer dans certains cas un rôle important.

Il serait également intéressant de déterminer exatement par quel processus ont lieu les transitions interdites K, ce qui permettrait de comparer les résultats expérimentaux obtenus à une prévision théorique de la probabilité de transition qui fait actuellement défaut.

En résumé, les résultats de cette thèse montrent qu'en général l'accord est satisfaisant entre les résultats expérimentaux et les calculs que j'ai effectués, donc que le modèle de Nilsson constitue une bonne approximation. Cependant les divergences observées indiquent qu'il est nécessaire d'apporter encore certaines modifications à ce modèle.

APPENDICE

Pour tous les noyaux du tableau III, les coefficients de conversion α_K ou α_L (ou des limites supérieures de ces coefficients) sont connus, permettant d'affirmer que les transitions sont de nature E1 (la seule exception étant la transition de 124 keV du ^{173}Lu, pour laquelle on a dû se contenter d'une détermination basée sur la valeur du rapport : $L_1/L_2/L_3$).

1) Quelques noyaux où l'on avait signalé des transitions E1 ne figurent pas dans le tableau III. Nous allons justifier leur exclusion :

$^{159}_{65}$Tb → $^{159}_{64}$Gd. — Le photon de 364 keV a été déterminé comme étant de nature E1 (83), puis E2 (70 p. 100) + M1 (30 p. 100) (63), sur la base — dans les deux cas — de la mesure de son coefficient de conversion α_K. Une limite supérieure de la période du niveau de 364 keV a été déterminée (T $1/2 \leqslant 5 \cdot 10^{-10}$ sec) (4).

D'autres expériences sont nécessaires pour décider de la nature de la transition de 364 keV :

$^{177}_{71}$Lu → $^{177}_{72}$Hf. — Les valeurs des coefficients de conversion α_K et α_L, ainsi que les résultats des expériences de corrélations angulaires, montrent clairement que le photon de 208 keV est un E1 pur (58) (65).

Le photon de 72 keV semble également être de nature E1.

Par contre, la valeur du coefficient de conversion du photon de 321 keV ($\alpha_K = 0{,}2$) semble conduire à une nature M2 (+ E3) plutôt qu'à la nature E1 + M2 généralement admise.

D'ailleurs, il semble inadmissible que le rapport d'embranchement : $\frac{B\,(E1)\ 208}{B\,(E1)\ 321}$ soit en désaccord avec la valeur prévue (voir chap. Ier) par un facteur 1 000 ! (100).

Remarque. — Nous ne pouvons faire aucun calcul théorique pour la transition E1 de 208 keV, car il est très probable que les spins généralement admis pour les divers niveaux de ^{177}Hf sont incorrects.

Niveau métastable du $^{181}_{74}$W. — Un niveau métastable :

$$(T\ 1/2 = 1{,}4 \cdot 10^{-5}\ \text{sec})$$

de 366 keV a été observé par réaction $\gamma - n$ sur $^{182}_{74}$W (54).

Le coefficient de conversion de la transition de 366 keV a été mesuré (α_K (366) = 0,3 ± 0,03) ; les auteurs concluent d'après cette valeur à un assignement E1 (28 p. 100) + M2 (72 p. 100). Si on utilise les coefficients de conversion calculés par Sliv, on obtient :

$$E1 \ (14 \text{ p. } 100) + M2 \ (86 \text{ p. } 100).$$

Le facteur d'interdiction de la partie E1 de la transition serait dans ce cas : $F \sim 10^{10}$, ce qui est très supérieur aux valeurs habituelles. Dans un travail récent (16) les auteurs admettent que cette transition est de nature M2 pure, ce qui correspond à un facteur d'interdiction plus plausible : $F \sim 700$.

${}^{181}_{74}W \rightarrow {}^{181}_{73}Ta$. — Un niveau de 152 keV se désexcite au niveau fondamental par une transition dont le coefficient de conversion a été mesuré : (α_K = 1 ± 0,2) (36) (85). Les auteurs en déduisent une nature E1 (85 p. 100) + M2 (15 p. 100). La période du niveau n'a pas encore été mesurée (Il semble que les niveaux — initial et final — sont les mêmes que pour les isotopes du lutécium et il serait intéressant de voir si l'effet d'interdiction observé pour ces noyaux existe encore ici).

2) Les principales références correspondant aux résultats indiqués dans le tableau III sont données ci-dessous. De nombreuses autres peuvent être trouvées dans la Table des Isotopes (98) et dans le travail de Mottelson et Nilsson sur les noyaux de A impair (77).

${}^{153}_{63}Eu$:	Présent travail.
${}^{155}_{64}Gd$:	Présent travail.
${}^{161}_{66}Dy$:	Présent travail.
${}^{169}_{69}Tm$:	(24) (41) (42) (43) (49) (71).
${}^{171}_{69}Tm$:	(26) (43) (50) (52).
${}^{173}_{71}Lu$:	(26) (50) (52).
${}^{175}_{71}Lu$:	(18) (24) (42) (54) (72) (100).
${}^{177}_{71}Lu$:	(24) (30) (74).
${}^{177}_{72}Hf$:	(54) (58) (65) (100).
${}^{183}_{75}Re$:	(82).
${}^{187}_{75}Re$:	Présent travail.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Alaga (G.), Alder (K.), Bohr (A.) et Mottelson (B. R.). — *Kgl. dansk. Videnskab. Selsk. Mat. Fys. Medd.*, 1955, **29**, n° 9.

(2) Alaga (G.). — *Nuclear Physics*, 1957, **4**, 625.

(3) Ballini (R.) et Barloutaud (R.). — *J. Phys. Radium Fr.*, 1956, **17**, 498.

(4) Ballini (R.) et Barloutaud (R.). — *J. Phys. Radium Fr.*, 1956, **17**, 534.

(5) Barloutaud (R.) et Ballini (R.). — *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 1955, **241**, 389.
(6) Bay (Z.). — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1950, **77**, 419.
(7) Bay (Z.). — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1952, **87**, 194.
(8) Bechman (O.). — *Nuclear Instrument*, 1958, **3**, n° 1, 27.
(9) Bell (R. E.), Graham (R. L.) et Petch (H. E.). — *Can. Journ. Physics*, 1952, **30**, 35.
(10) Bernstein (E. M.) et Lewis (H. W.). — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1957, **105**, 1524.
(11) Bes (R.). — *Nuclear Physics*, 1958, **6**, 645.
(12) Bisi (A.), Terrani (L.) et Zappa (L.). — *Nuclear Physics*, 1956, **1**, 425.
(13) Blatt (J. M.) et Weisskopf (V. F.). — Dans : *Theoretical Nuclear Physics*. Wiley, New York, 1952, chap. XII.
(14) Boehm (F.) et Hatch (E. N.). — *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1957, II, **2**, n° 4, 231 et Communication privée.
(15) Bohr (A.) et Mottelson (B. R.). — *Kgl. dansk. Videnskab. Selsk. Mat. Fys. Medd.*, 1953, **27**, n° 16.
(16) Bureau (A. J.) et Hammer (C. L.). — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1957, **105**, 1006.
(17) Casimir (H. B. C.). — Dans : *Interaction Between Atomic Nucleus and Electrons*, 1936.
(18) Chase (D. M.) et Wilets (L.). — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1956, **101**, 1038.
(19) Chupp (E. L.), Dumond (J. W. M.), Gordon (F. J.), Jopson et Mark (H.). — *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1958, II, **3**, n° 1, 55.
(20) Church (E. L.). — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1954, **95**, 626.
(21) Condon (E. U.) et Shortley (G. H.). — Dans : *The Theory of Atomic Spectra*, Cambridge, 1953.
(22) Cook (A. H.) et Park (J. G.). — *Proceed. Phys. Soc. London*, 1956, A **435**, 282.
(23) Cork (J. M.), Brice (M. K.), Nester (W. H.), Leblanc (J. M.) et Martin (D. W.). — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1953, **89**, 1291.
(24) Cork (J. M.), Brice (M. K.), Martin (D. W.), Schmid et Helmer (R. G.). — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1956, **101**, 1042.
(25) Cork (J. M.), Brice (M. K.), Schmid (L. C.) et Helmer (R. G.). — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1956, **104**, 481.
(26) Cranton (F. P.), Bunker (M. E.) et Starner (J. W.). — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1958, **110**, 1427.
(27) Davis (R. H.), Divatia (A. S.), Lind (D. A.) et Moffat (R. D.). — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1956, **103**, 1808.
(28) Debrunner (P.), Heer (E.), Kundig (W.) et Ruetschi (R.). — *Helv. Phys. Acta*, 1956, **29**, 235.
(29) Debrunner (P.), Heer (E.), Kundig (W.), Ruetschi (R.) et Lindquist (T.). — *Helv. Phys. Acta*, 1956, **29**, 432.
(30) De Waard (H.). — *Phil. Mag.*, 1955, **46**, 445.
(31) Dick (L.), Foucher (R.), Perrin (N.) et Vartapétian (H.). — *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 1956, **242**, 1880.
(32) Dubey (V. S.), Mandeville (C. E.) et Rothman (M. A.). — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1956, **103**, 1430.
(33) Dubey (V. S.), Mandeville (C. E.), Mukeri (A.) et Potnis (V. R.). — *Phys. Rév. U. S. A.*, 1957, **106**, 786.
(34) Elliott (J. P.) et Lane (A. M.). — The Nuclear Shell Model, dans : *Handbuch der Physik*, 1957, vol. **39**. Flugge, Berlin.

(35) Feuvrais (L.). — Communication privée.
(36) Gallagher (C. J.), Sweeney (M.) et Rassmussen (J. O.). — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1957, **108**, 108.
(37) Germagnoli (E.), Malvicini (A.) et Zappa (L.). — *Nuovo Cimento*, 1953, **10**, 1388.
(38) Goldring (G.) et Paulissen (G. T.). — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1956, **103**, 1314.
(39) Graham (R. L.) et Walker (J.). — *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1954, **29**, n° 1, 57.
(40) Gregers-Hansen (P.), Nielsen (O. B.), Sheline (R.) et Nathan (O.). — *Nuclear Physics*, 1958, **6**, 630.
(41) Gromov (K.), Djelepov (B. S.) et Preobrajenski (B. K.). — *Isvest. Akad. Naouk. S. S. S. R.*, 1958, **22**, n° **7**, 781.
(42) Hatch (E. N.), Boehm (F.), Marmier (P.) et Dumond (J. W.). — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1956, **104**, 748.
(43) Hatch (E. N.) et Boehm (F.). — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1957, **108**, 113.
(44) Heydenburg (N. P.) et Temmer (G. M.). — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1956, **104**, 983.
(45) Heydenburg (N. P.) et Pieper (G. F.). — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1957, **107**, 1297.
(46) Hubert (P.). — *Thèse Paris. Annales de Physique*, 1953, **8**, 662.
(47) Huus, Bjerregaard et Elbeck. — *Kgl. dansk. Videnskab. Selsk. Mat. Fys. Medd.*, 1956, **30**, n° 17.
(48) Jenkins (F. A.) et Speck (D. R.). — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1955, **100**, 973.
(49) Johanson (S. A. E.). — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1955, **100**, 835.
(50) Johanson (S. A. E.). — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1957, **105**, 189.
(51) Juliano (J. O.). — *Ph. D. Thesis*, 1957, U. C. R. L. 3733.
(52) Keller (H. B.) et Cork (J. M.). — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1951, **84**, 1080.
(53) Kerman (A. K.). — *Kgl. dansk. Videnskab. Selsk. Mat. Fys. Medd.*, 1956, **30**, n° 15.
(54) Klema (E. D.). — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1958, **109**, 1652.
(55) Langevin (M.), Allard (G.) et Corbe (G.). — *J. Phys. Radium Fr.*, 1953, **14**, 691.
(56) Lee (M. R.) et Katz (R.). — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1954, **93**, 155.
(57) Low (W.). — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1956, **103**, 1309.
(58) McGowan (F. K.), Klema (E. D.) et Bell (R. E.). — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1952, **85**, 152.
(59) McGowan (F. K.). — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1954, **93**, 163.
(60) McGowan (F. K.) et Stelson (P. H.). — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1958, **109**, 911.
(61) McGowan (F. K.) et Klema (E. D.). — *O. R. N. L.*, 1164.
(62) Mack (J. E.) — *Rev. Mod. Phys.*, 1950, **22**, 64.
(63) Malik (S. S.), Nath (N.) et Mandeville (C. E.). — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1958, **112**, 262.
(64) Marinski (J. A.), Glendenin (L. E.) et Metzger (F.). — *M. I. T.*, 1949, N. P. 1727.
(65) Marmier (P.) et Boehm (F.). — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1955, **97**, 103.
(66) Marty (N.). — *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 1954, **238**, 2516.
(67) Marty (N.). — *J. Phys. Radium Fr.*, 1955, **16**, 458.
(68) Marty (N.) et Vergnes (M.). — *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 1956, **242**, 143.

(69) Marty (N.) et Vergnes (M.). — *J. Phys. Radium Fr.*, 1957, **18**, 233.
(70) Mayer et Jensen. — *Elementary Theory of Nuclear Shell Structure.* Wiley, New York, 1955.
(71) Mihelich (J. W.), Ward (T. J.) et Jacob (K. P.). — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1956, **103**, 1285.
(72) Mihelich (J. W.), Harmatz (B.) et Handley (T. H.). — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1957, **108**, 989.
(73) Mize (J. P.), Bunker (M. E.) et Starner (J. W.). — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1955, **100**, 1390.
(74) Mize (J. P.), Bunker (M. E.) et Starner (J. W.). — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1956, **103**, 182.
(75) Moszkowski (S. A.). — Dans : *Beta and Gamma Ray Spectroscopy.* Siegbahn, Amsterdam, 1955, chap. XIII.
(76) Mottelson (B. R.) et Nilsson (S. G.). — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1955, **99**, 1615.
(77) Mottelson (B. R.) et Nilsson (S. G.). — *kgl. dansk. Videnskab. Selsk. Mat. Fys. Skr.*, 1959, **1**, n° 8.
(78) Muller (D. E.), Hoyt (H. C.), Klein (D. T.) et Dumond (J. W. M.). — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1952, **88**, 789.
(79) Murakawa (K.) et Kamei (T.). — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1953, **92**, 325.
(80) Murakawa (K.). — *J. Phys. Soc. Japan*, 1956, **11**, 804.
(81) Newton (T. D.). — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1950, **78**, 490.
(82) Newton (J. O.) et Shirley (V. S.). — *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1957, II, **2**, n° 8, 395.
(83) Nielsen (K. O.), Nielsen (O. B.) et Skilbreid (O.). — *Nuclear Physic*, 1958, **7**, 561.
(84) Nilsson (S. G.). — *Kgl. dansk. Videnskab. Selsk. Mat. Fys. Medd.*, 1955, **29**, n° 16.
(85) Nilsson et Gallagher. — *U. C. R. L.*, 3928.
(86) Peacock (C. L.) et Wilkinson (R. G.). — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1948, **74**, 301.
(87) Post (R. F.) et Schiff (L. I.). — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1950, **80**, 1113.
(88) Rainwater (J.). — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1950, **79**, 432.
(89) Rassey (A. J.). — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1958, **109**, 949.
(90) Rose (M. E.), Goertzel (G. H.) et Swift (C.). — Table des coefficients de conversion K et L (communication privée).
(91) Rutledge (W. C.), Cork (J. M.) et Burson (S. B.). — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1952, **86**, 775.
(92) Schwarz (W. M.) et Pool (M. L.). — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1947, **71**, 122.
(93) Segel (S. L.) et Barnes (R. G.). — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1957, **107**, 638.
(94) Slatis (H.) et Siegbahn (K.). — *Ark. f. Fysik*, 1949, **4**, 339.
(95) Sliv (L. A.) et Band (I. M.). — Table des coefficients de conversion des rayonnements γ ; partie 1 : couche K. *Acad. Nauk S. S. S. R.*, 1956.
(96) Smith (W. G.), Hamilton (J. H.), Robinson (R. L.) et Langer (L. M.). — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1956, **104**, 1020.
(97) Speck (D. R.). — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1956, **101**, 1725.
(98) Strominger (D.), Hollander (J. M.) et Seaborg (G. T.). — Table of isotopes. *Rev. Mod. Phys.*, 1958, **30**, n° 2, partie 2.

(99) SUNYAR (A. W.). — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1953, **90**, 387.
(100) VARTAPÉTIAN (H.). — *Thèse Paris. Annales de Physique*, 1958, **3**, 569.
(101) VERGNES (M.) et MARTY (N.). — *J. Phys. Radium Fr.*, 1956, **17**, 908.
(102) VERGNES (M.). — *J. Phys. Radium Fr.*, 1957, **18**, 579.
(103) VERGNES (M.). — *J. Phys. Radium Fr.*, 1957, **19**, 36.
(104) VERGNES (M.). — *J. Phys. Radium Fr.*, 1958, **19**, 947.
(105) VERGNES (M.). — *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 1959, **248**, 1158.
(106) VON BEHREND (H. J.) et NEUERT (H.). — *Z. Naturf.*, 1958, **13** *a*, 208.
(107) WARD (T. J.), MIHELICH (J. W.), HARMATZ (B.) et HANDLEY (T. H.). — *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1957, série II, vol. **2**, n° 7, 341.
(108) WOLICKI (E. A.), FAGG (L. W.) et GEER (E. H.). — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1957, **105**, 238.

Imprimé avec les *Annales de Physique*. *Le Gérant* : G. MASSON.

DÉPÔT LÉGAL : 1960, 1er TRIMESTRE, N° D'ORDRE 3380, MASSON ET Cie ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 4035. — 1-1960.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA SPECTROSCOPIE NUCLÉAIRE PAR LA MÉTHODE DES COÏNCIDENCES [1]

Application à la désintégration des Rh 101 et 102, à l'évaluation des rapports capture K sur capture L et à la détermination des coefficients de conversion

Par Nils Noel PERRIN

La connaissance intime des noyaux doit peut-être plus à l'étude des schémas de désintégration qu'à aucune autre branche de la physique nucléaire. La mesure des paramètres qui caractérisent ces noyaux relève de techniques très différentes ; chambre de Wilson, compteur proportionnel, chambre d'ionisation, compteur à scintillation spectromètre magnétique. C'est la construction et l'utilisation des deux derniers de ces appareils qui donne aux travaux réunis ici leur unité.

Nous avons essayé de dégager de l'étude des schémas de désintégration de deux radio-éléments, les rhodiums 101 et 102, des méthodes plus générales pour la mesure des rapports : $\frac{\text{capture électronique K}}{\text{capture électronique L}}$ et des coefficients de conversion interne des rayonnements γ. Ces mesures nous ont souvent amené à faire d'intéressantes comparaisons entre les études expérimentales et la théorie. Nous exposons le résultat de ces mesures et la description des appareils, mais autant leur choix que leur construction et leur mise au point — qui ont pourtant absorbé une grande partie de notre temps ne trouvent ici leur place. Ce travail nécessaire — bien que parfois ingrat — n'aurait pu être réalisé seul ; ce n'est qu'au sein d'un groupe qu'il nous a été possible de mener à bien la construction d'appareils aussi complexes que le

[1] Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences physiques et soutenue le 3 juin 1958 devant la Commission d'examen.

spectromètre à scintillation qui comprend, avec le sélecteur à 18 canaux qui lui est adjoint plus de 300 lampes ou que le spectromètre β et son montage en coïncidence.

INTRODUCTION

Les problèmes posés par l'étude des radio-éléments créés par les réactions (*dn*) sur le ruthénium m'ont amené à étudier deux types de phénomènes assez distincts, du point de vue théorique, mais étroitemen liés du point de vue expérimental : la mesure des coefficients de convert sion des rayonnements γ et les rapports de capture électronique dans la couche K aux captures dans les couches L + M . . ., etc. Nous avons étendu les méthodes de mesure mises au point sur les Rh 102 et 101 au Zn 65, au Se 75 à l'In 114 et à l'Eu 152.

En ce qui concerne la mesure des coefficients de conversion, nous avons donné une méthode assez générale qui permet, à l'aide d'un spectromètre β à champ uniforme, travaillant en coïncidence, de mesurer le nombre d'électrons émis par état excité de la transition étudiée. Des mesures précises sur le Tl 207 et le Tl 208 nous ont permis de mettre en évidence l'effet des dimensions nucléaires sur ces coefficients.

Nous décrirons en détail les appareils utilisés pour ces mesures (spectromètre à scintillation et spectromètre β) qui ont été entièrement construits au laboratoire Curie.

CHAPITRE PREMIER

Etude des rhodiums 101 et 102.

En 1935, Fermi (21) et ses collaborateurs avaient attribué à deux isomères du rhodium 104 les activités de 44 secondes et de 4 minutes obtenues en irradiant du rhodium avec des neutrons rapides. En 1940, Minakawa (37) reprend ces travaux et met en évidence une activité de longue période qu'il attribue au Rh 102 obtenu par la réaction Rh 103 (*n*, 2*n*) Rh 102 et constate que ce radio-élément émet des e^+ et des e^- et un grand nombre de γ d'énergie maximum 1,1 MeV. Il mesure pour ce radioélément une période de 210 jours. Divers auteurs ont repris l'étude de ce corps, entre autres Marquez (34) et Farmer (20) qui donnent l'énergie des γ et l'énergie maximum du spectre β^+ (4) (2).

Sur les indications du Professeur R. Bouchez, j'ai repris l'étude de ce corps au Laboratoire Curie. Cette étude a comporté essentiellement des mesures en coïncidence entre les différents γ et les rayons X, des

mesures de coefficients de conversion interne, relatives aux deux γ du rhodium 101, des mesures du rapport $\frac{\text{capture K}}{\beta^+}$ et $\frac{\text{capture K}}{\text{capture L} + \text{M} + \text{—}\ldots}$ enfin, la mesure des périodes des corps étudiés.

Les sources ont été obtenues par réaction (d, n) sur du Ru métal dans le cyclotron d'Amsterdam. M. le Professeur Aten s'est chargé de l'irradiation et dans certains cas, de la séparation chimique des sources. Celles-ci ont été ensuite séparées par chromatographie sur papier au Laboratoire Curie par M. Lederer. Nous étions donc sûrs d'être en présence d'un ou de plusieurs isotopes du rhodium.

Appareillage : spectromètre à scintillation.

L'appareil se compose de deux spectromètres simples à un canal constituant les deux voies lentes d'un dispositif de coïncidence du type lent-rapide que nous avons décrit dans une précédente publication (14) (fig. 1).

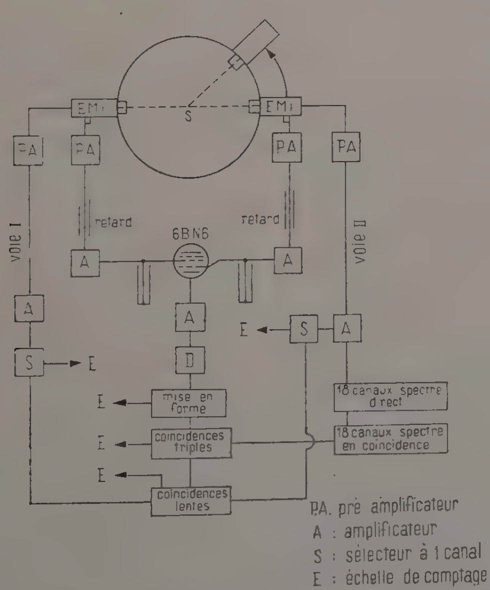


Fig. 1. — Bloc-diagramme du spectromètre à scintillation.

a) **Spectromètre simple voie lente.** — Ce spectromètre comprend un cristal détecteur (INa Tl pour les γ, stilbène pour les électrons, plastic pour les α) solidaire d'un tube photomultiplicateur d'électrons à 14 étages, EMI 6262. Ce modèle de photo tube à dynodes persiennes

a été préféré aux tubes à dynodes focalisatrices (RCA et Dumond) pour les raisons suivantes : le facteur d'amplification est très élevé et peut atteindre 10^9 quand le tube est poussé jusqu'à 2 000 volts, tout en conservant un bruit de fond très faible, équivalent à une énergie de 1,5 keV dans un cristal d'INa (Tl).

Peu sensible au champ magnétique et à ses variations, ce phototube se prête particulièrement bien aux études de corrélations angulaires ou au comptage des électrons dans un spectromètre magnétique.

Par contre, les fluctuations du temps de transit des électrons de

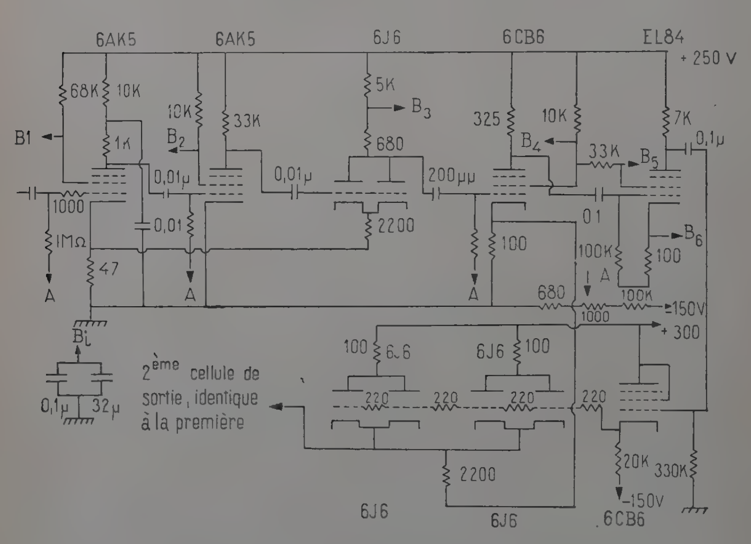


Fig. 2. — Amplificateur linéaire.

l'ordre de $4 \cdot 10^{-9}$ seconde est de 5 à 10 fois supérieur à celui des tubes focalisateurs. Nous verrons que malgré ces fluctuations, il est possible de mesurer directement des vies moyennes d'états excités jusque vers 10^{-9} seconde.

La sortie des impulsions pour la voie lente se fait sur la 7e ou la 8e dynode, par l'intermédiaire d'une cathode suiveuse (6 AK 5) qui sert d'adaptation d'impédance avant d'attaquer l'amplificateur.

Celui-ci se compose de deux cellules de trois lampes contre-réactionnées (fig. 2), possédant les caractéristiques suivantes : sortie 160 volts en linéaire, amplification 1 000, bande passante, 4 mégacycles, bonnes caractéristiques de saturation (se référer à la figure 19 où, sur le spectre du Zn 65, on met facilement en évidence le rayonnement de 7,8 keV en présence d'un rayonnement de 1,1 MeV). Les deux sorties de cet amplificateur permettent d'attaquer soit un oscillographe,

soit un discriminateur à 1 canal du type Johnstone (29). Ce discriminateur comprend une loupe à seuil variable qui multiplie par 10 les impulsions avant de les présenter sur les grilles de deux 6 BN 6, dont la différence de polarisation constitue la largeur du canal. Le système d'anticoïncidence placé sur les plaques des 6 BN 6, qui permet de ne compter que les impulsions du canal, est particulièrement simple et ne présente aucune dérive ; le temps mort introduit est de l'ordre de 2 à 3 microsecondes.

Les quatre sorties du discriminateur (canal et passe-haut positifs et négatifs) attaquent soit directement les échelles, soit le circuit de coïncidence triple.

b) **Voie rapide.** — Sur l'anode des photomultiplicateurs, l'impulsion est écrêtée et retournée par le pré-amplificateur (6 AH 6). On obtient ainsi un signal de 1 volt dont le sommet correspond au début du bruit de fond du photo-tube. Toutes les impulsions correspondant à des rayonnements d'énergie supérieures à 2 keV sont saturées et égales à 1 volt.

Deux lampes (6 J 6, EL 84) amplifient l'impulsion qui est formée en un triangle, de 4,5 volts de haut et de 4 mμ seconde à la base, sur une ligne à retard (1,20 m de câble, 150 Ω, court-circuité à son extrémité). La coïncidence rapide entre les deux photo-tubes s'effectue alors en attaquant les deux grilles de commande d'une 6 BN 6 ; les signaux de coïncidence sont amplifiés par une cellule contre-réactionnée (58) de trois lampes et discriminés par une 404 A, avant d'attaquer le circuit de coïncidence triple (un trigger permet de compter les coïncidences rapides à ce niveau).

c) **Coïncidences triples.** — La voie lente donne l'énergie des rayonnements alors que la voie rapide mesure le temps qui sépare deux événements. Pour obtenir simultanément l'énergie et le temps, on compte les coïncidences entre les signaux provenant des coïncidences rapides et ceux des voies lentes.

Le système de coïncidences triples permet les diverses combinaisons :

— (lente voie I/lente voie II)/puis rapide,
— lente voie I/rapide,
— lente voie II/rapide

et possède toutes les sorties positives et négatives correspondant à ces éventualités.

Le discriminateur rapide à 18 canaux complète l'équipement de spectroscopie. Le principe de cet appareil (Johnstone (29)) est identique à celui du discriminateur à un canal. Il comprend 19 dispositifs définissant 18 bandes juxtaposées qui permettent une analyse rapide des spec-

tres. La méthode d'anticoïncidence entre ces bandes est telle qu'il ne peut y avoir ni de superposition, ni d'intervalle entre 2 canaux voisins. Le nombre total des coups comptés dans les 18 canaux est toujours égal au nombre réel des coups compris entre le seuil V_0 du 1er canal et la partie supérieure du 18e canal, V 19. Ce dispositif de comptage, sans omission ni répétition est particulièrement important pour la mesure des coefficients de conversion et des corrélations angulaires.

Les 18 canaux peuvent se déplacer en bloc, permettant ainsi l'analyse complète de 2 en 2 volts d'un spectre de 0 à 150 volts en 4 opérations. Dans chaque canal, une échelle de 100 constituée par 2 décatrons et

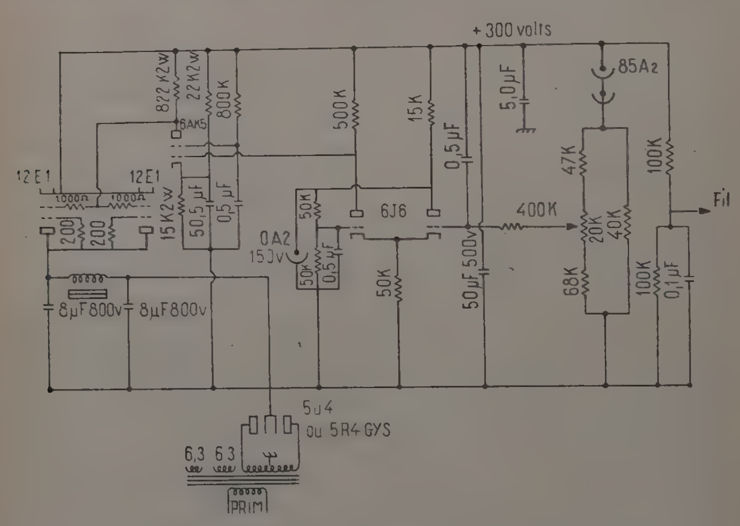


Fig. 3. — Haute tension stabilisée.

un compteur mécanique affiche sur le panneau avant de l'appareil le résultat des comptages. Tel qu'il est décrit, l'appareil permet de tracer les spectres directs provenant d'une des voies lentes, avec des canaux de 1, 2 ou 5 volts, à 4 p. 100 près. Chaque canal est de plus suivi d'un dispositif (6 BN 6) qui permet de ne compter que les impulsions de ce spectre, en coïncidence avec les signaux provenant soit de l'autre voie lente, soit d'une coïncidence voie lente-voie rapide.

Plutôt qu'une porte commandant l'entrée des 18 canaux on a préféré ce dispositif qui permet le comptage simultané du spectre direct et du spectre en coïncidence, qui s'inscrit sur 18 échelles de 10 placées sur le panneau avant.

Ceci nous offre la possibilité de corriger d'éventuelles dérives et de calculer exactement les coïncidences fortuites dans chaque canal. La

résolution de ce système dans le temps est de $5 . 10^{-6}$ seconde (valeur mesurée).

Les alimentations stabilisées, particulièrement robustes, fournissent 300 volts 250 milliampères, avec une stabilité supérieure au millième pour des variations de secteur de ± 15 p. 100. L'ondulation résiduelle est inférieure au millivolt (fig. 3). Le 18 canaux, entièrement réalisé au laboratoire, est d'un maniement extrêmement simple ; son fonctionnement a été très satisfaisant (une seule panne, claquage d'une capacité) au cours des deux dernières années. Le réglage de la largeur des canaux (à ± 2 p. 100 près) se fait à l'aide d'un générateur d'impulsion incorporé. Un dépannage éventuel ne pose pas de problème ; toutes les tensions ainsi que les fusibles et les voyants correspondants sont ramenés sur le panneau avant où un voltmètre permet de les vérifier. Une circulation forcée d'air refroidit les 272 lampes et les 58 décatrons que comprend l'appareil.

Je tiens à remercier ici tout particulièrement notre technicien, M. Leblanc, dont l'ingéniosité a été une aide précieuse pour la réalisation de ce matériel.

Etude au spectromètre à scintillation.

1) **Spectre direct** (fig. 4). — L'étude au spectromètre à scintillation à un seul cristal donne directement les γ et les rayons X suivant : rayons X 19 keV et γ de 125, 195, 475, 630, 700 et 1 100 keV.

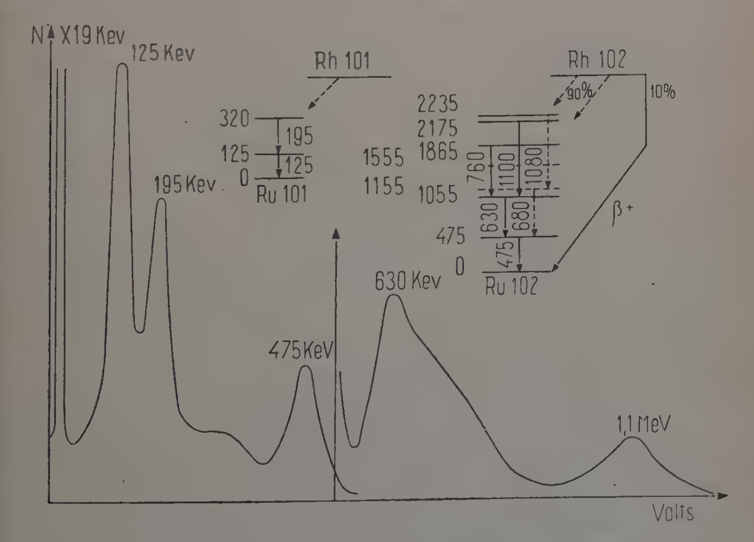


Fig. 4. — Spectre du mélange Rh 101 + Rh 102.

On peut faire un certain nombre de remarques sur ce spectre direct. On peut penser (2) — vu l'importance du pic photo-électrique correspondant aux rayons X — qu'on se trouve soit en présence d'une capture K, soit qu'il existe un ou plusieurs γ fortement convertis (nous verrons que ces deux éventualités sont réalisées). L'étude de la région comprise entre 600 et 800 keV indique l'existence probable de plusieurs γ dont les raies ne sont pas résolues. Enfin, la raie de 1 100 keV, trop large pour être simple, doit comprendre au moins deux γ.

Le grand nombre des γ non résolus rend difficile l'analyse de la courbe par une méthode de soustraction successive (42) en partant des hautes énergies, des différents spectres γ. Cette analyse ne fournit que des indications grossières sur les intensités relatives des rayonnements.

2) **Spectre en coïncidence** — Nous avons rassemblé dans le tableau I le résultat des différentes mesures en coïncidence. Elles ont toutes été réalisées avec des détecteurs INa (Tl) de 27 mm de hauteur par 34 mm de diamètre pour les basses énergies et 50 mm par 45 mm pour les γ de haute énergie.

TABLEAU I

Canal fixe voie I		Spectre voie II
X 19 keV		Tous les γ sont en coïncidence avec les X
475	Groupe I	Tous les γ du groupe I sauf le 475
630		X 475 760 ? 1 100 ?
680		— 1 080 ?
760		— 630
1 080		— 680
1 100		— 630
125	Groupe II	X 195
195		X 125
510	Groupe III	510 (rayonnement d'annihilation)

Le rayonnement Compton des γ de haute énergie rend les coïncidences 630/760, 630/1 100, 680/1 080 (canal fixé sur l'énergie la plus basse) beaucoup moins nettes que les coïncidences inverses 760/630, 1 100/630, 1 080/680 (canal fixé sur l'énergie la plus haute).

L'existence des positons se traduit par des γ de 510 keV. A chaque annihilation correspondent 2 γ de 510 keV émis à 180° l'un de l'autre (ces γ se distinguent facilement des autres par des coïncidences avec des compteurs placés à 90° ou à 180° l'un de l'autre par rapport à la source).

On voit nettement sur le tableau qu'il existe trois groupes distincts de coïncidences :

— groupe I : γ de 475, 630, 680, 760, 1 080 et 1 100 keV et des rayons X ;
— groupe II : γ de 125 et de 195 keV et des rayons X ;
— groupe III : γ d'annihilation correspondant à une émission β^+.

Les γ du groupe I. — Ces γ présentent les caractéristiques des γ émis par les noyaux pair-pair de cette région de la classification : 1er niveau excité vers 500 keV et rapport entre l'énergie du 1er niveau et celle du 2e niveau compris entre 2 et 3.

Elément	1er niveau	2e niveau	Rapport
Mo 96	770	1 610	2,1
Ru 98	650	1 390	2,1
Rh 100	535	1 358	2,5
Ru 102	*475*	*1 100*	*2,3*
Pd 104	556	1 796	3,2
Pd 106	511	1 131	2,2
Pd 108	430	103	2,4

Le grand nombre de coïncidences X/γ et l'identité entre spectre direct et spectre en coïncidence avec les X font penser que la transition est une capture K, Rh → Ru (l'absence dans ce groupe de rayonnement de basse énergie qui, fortement converti, pourrait expliquer ces coïncidences confirme cette explication). Les rhodiums 106, 105, 104, 103, 99, 100 sont connus ; d'autre part, les isotopes stables du ruthennium 100 (12,7 p. 100), 101 (17 p. 100), 102 (31 p. 100) peuvent donner par réaction (*d*, *n*) les rhodiums 101, 102 ou 103. Les γ du groupe I sont donc très probablement ceux qui suivent la transition par capture K, Rh 102 → Ru 102 (31 p. 100 du ruthénium naturel).

Schéma de désintégration (fig. 4). — Ce schéma est établi à partir du tableau I auquel s'ajoutent les considérations suivantes :

Le γ de 475 keV, le plus intense, en coïncidence avec tous les autres γ, est la transition entre le premier niveau excité et le niveau fondamental. Pour établir l'énergie du second niveau, on remarque que les coïncidences 1 080/680 sont beaucoup plus nombreuses que celles de 1 100/630, alors que le γ de 630 est certainement plus intense que le γ de 680. Il existe donc une branche de la capture aboutissant au 630, soit par l'intermédiaire du γ de 760, soit directement, soit par les deux voies. Ceci nous permet de fixer l'ordre des cascades 1 100, 630, 475 et 760, 630, 475. Au contraire pour la cascade 1 080, 680, 475, rien n'indique l'ordre rela-

tif du 1 080 et du 680 et c'est *a priori* que nous avons porté sur le schéma l'ordre indiqué (le niveau intermédiaire associé à cette cascade suit naturellement l'ordre choisi pour les γ et se place à 1 155 ou 1 555 keV suivant cet ordre).

Les γ du groupe II. — Le 2e groupe de coïncidences comprend des rayons X et les γ de 125 et 195 keV. Ces rayonnements ont été attribués au Ru 101 (59). G. M. Temmer et N. P. Heidenburg (57) les ont, en effet, obtenus dans l'excitation coulombienne de ce corps. Les auteurs cités trouvent dans cette excitation un γ de 320 keV absent des transitions du Ru 101 obtenu par capture à partir du Rh 101. Ceci fait penser que le niveau de 320 keV est double (M. Temmer, communication privée). On a donc un rhodium 101 qui se désintègre par capture et donne le Ru 101. Nous verrons plus loin que l'attribution au Ru 101 présente quelques difficultés qui nous avaient tout d'abord amené à un schéma incorrect.

Mesure des coefficients de conversion du 125 et du 195 keV. — Les coefficients de conversion de ces deux rayonnements d'énergie moyenne semblaient devoir se mesurer facilement par la méthode classique des coïncidences γ/γ et γ/X de MacGowan (35). En fait, cette mesure présente un certain nombre de difficultés.

On ne peut tout d'abord séparer ces deux γ des Comptons des γ du groupe I qui, provenant de rayonnement en coïncidence avec des rayons X (capture K) donnent des coefficients mesurés par des coïncidences γ/γX voisins de 1. Il faut donc soustraire des coïncidences γ/X les coïncidences Compton/X dues au fond Compton des γ du groupe I, ce qui rend les mesures assez imprécises. Nous ne savons pas, de plus, si nous nous trouvons en présence d'une capture K simple, d'une désintégration β de spectre très mou ou d'une capture K suivie d'un état isomérique long, 1 milliseconde, par exemple. Dans les deux dernières éventualités, les γ de 195 et de 125 keV ne sont en coïncidence qu'avec des rayons X provenant de la conversion interne. C'est dans ce cas, le plus simple, que s'applique la méthode de MacGowan.

Dans la première éventualité, les γ qui suivent la capture sont en coïncidence non seulement avec les rayons X de conversion, mais aussi avec les rayons X de capture. Nous devrons donc, dans la mesure des coefficients, retrancher des coïncidences γ/X les coïncidences γ/X de capture. Or, tout indique que nous nous trouvons dans ce cas-là :

1) L'intensité des rayons X comparée aux intensités des rayonnements de 475, de 125 et de 195 keV est un peu trop forte pour une transition β.

2) On ne trouve pas suffisamment de coïncidences β/γ, en tout cas pour des énergies supérieures à 50 keV.

3) L'excitation coulombienne du Ru 101 donne deux niveaux de 125 et de 320 keV (125 + 195) se désexcitant par émission de 2 γ de 125 et de 195 keV, qui semblent identiques au niveau que nous étudions.

4) Si ces deux niveaux sont ceux du Ru 101, leur multipolarité est au plus égale à E_2 (puisqu'on peut les obtenir par excitation coulombienne). La vie moyenne courte des niveaux associés à ces transitions rend impossible l'éventualité d'une capture K suivie d'un état isomérique long.

5) Une dernière hypothèse consistait à placer les 2 γ de 125 et de 195 keV, soit comme les transitions d'un Rh 102, isomérique de longue durée, soit comme suivant une désintégration β^-, de Rh 102 ou 101 vers Pd 102 ou Pd 101. Cette hypothèse a été écartée en faisant de l'absorption sélective des rayons X par du molybdène (absorption K du Mo entre X_K Rh et X_K Ru) dans des coïncidences X/125 et 195 et X/475. Dans tous les cas, les rayons X se comportent comme des rayons X du ruthénium (leur absorption est identique dans des écrans de molybdène d'épaisseur convenable : 1/100 de millimètre).

Nous sommes donc devant une capture K simple, transition du Rh 101 vers le Ru 101. Et l'on doit pour mesurer le coefficient de conversion du 125 ou du 195 keV par la méthode de MacGowan retrancher des coïncidences γ/X les coïncidences γ/X de capture.

Dans une précédente publication (43) nous avions calculé le coefficient de conversion sans tenir compte de cette correction, ce qui nous avait donné des valeurs trop élevées.

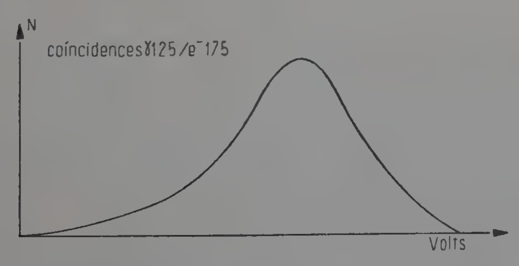


Fig. 5. — Spectre des électrons de conversion du γ de 195 keV en coïncidence avec le γ de 125 keV. La courbe présente un seul maximum ; la résolution de l'appareil étant insuffisante pour séparer les conversions dans les couches K et L.

Résultat des mesures du coefficient de conversion par les coïncidences γγ et γe⁻. — Pour éviter d'avoir à compter des rayons X dont on ne sait s'ils sont de capture ou de conversion, on peut mesurer directement les électrons de conversion (fig. 5). Dans ce but, on compte un des γ de la cascade dans le canal fixe de la voie I (cristal INa (Tl))

et on mesure en coïncidence dans la voie II, d'une part les électrons de conversion comptés par un cristal de stilbène (dont le rendement est égal à 1 pour les électrons), d'autre part, le deuxième γ de la cascade dans un cristal d'INa (Tl) dont on connaît le rendement pour l'énergie considérée.

La comparaison de ces deux mesures donne le coefficient cherché :

$$\alpha_K = \frac{Ne\rho}{N\gamma} \qquad \begin{array}{ll} Ne & \text{nombre d'}e^- \\ N\gamma & \text{»} \quad \gamma \\ \rho & \text{rendement du cristal } \gamma \end{array}$$

Les courbes de coïncidence pour les électrons de conversion permettent un comptage raisonnablement précis pour le 195 keV (énergie des électrons K : 173 keV), mais pas pour le 125 keV (énergie des électrons K : 106 keV). Mais il est impossible de séparer les électrons K des électrons L_1, L_2 ... On supposera donc que ces électrons représentent entre 15 et 20 p. 100 des électrons K. Le coefficient ainsi mesuré pour le 195 keV se situe entre les valeurs calculées pour des transitions E_2 et M_1. On calcule d'autre part, pour les transitions E_2 et M_1, les rapports K/L :

$$\left(\frac{K}{L}\right) E_2 = \frac{0{,}1}{0{,}015} = 6{,}6 \quad \text{et} \quad \left(\frac{K}{L}\right) M_1 = \frac{0{,}045}{0{,}0083} = 5{,}4.$$

On peut maintenant calculer avec assez de précision le coefficient de conversion :

$$\alpha_{K_{195}} = 0{,}065 \pm 0{,}01.$$

On voit que ce coefficient n'est compatible (tableau) qu'avec une capture K simple.

On mesure de manière identique, bien qu'avec moins de précision, le coefficient de conversion du γ de 125 keV.

Les résultats sont groupés dans le tableau suivant :

$E\gamma$	αK Coïncidences γ_1/γ_2 X sans corrections	αK Coïncidences γ_1/e^-	E_1	E_2	E_3	M_1
125 keV	0,8	0,11 ± 0,05	0,12	1		0,27
195 keV	0,7	0,065 ± 0,01		0,1	0,5	0,046

Nous verrons ultérieurement, et avec plus de détail, comment tenir compte des captures et de la conversion dans les couches supérieures L, M, etc.

La nature du rayonnement de 195 keV se déduit facilement des tables de Rose et de Sliv qui donnent les coefficients de conversion en fonction de la multipolarité, de la nature de l'énergie des transitions

considérées, ainsi que du Z des noyaux. Le α_K du 195 keV se place entre α_K E_2 195 et $\alpha_K M_1$ 195. Nous avons à faire à une transition $E_2 + M_1$ comprenant 35 p. 100 de E_2 et 65 p. 100 de M_1. La transition de 125 keV donne de façon plus étrange une polarité de E_1. On voit assez mal comment placer une telle transition dans un schéma de niveau qui ne comprend pas en principe de changement de parité. Il se peut que les mesures e/γ soient faussées par l'énergie assez basse des électrons (106 keV).

Mesure de la corrélation angulaire des γ de 125 et de 195 keV. — La corrélation angulaire de γ 125/γ 195 qui devrait en principe donner le spin du niveau intermédiaire et confirmer la nature du γ de 125 keV a été mesurée, mais le résultat dépend de trop de paramètres pour être vraiment significatif. Nous ne connaissons pas le signe du δ de la transition de 195 keV, la mesure de la corrélation à 180° est fortement perturbée par la présence des rayonnements d'annihilation, enfin les Comptons des rayonnements du groupe I ajoutent un bruit de fond non négligeable. Les résultats sont cependant compatibles avec une transition E_1.

Enfin, N. Goldberg (26) qui a mesuré la corrélation angulaire d'une part, le coefficient de conversion du γ de 125 keV, d'autre part, indique que ses mesures sont compatibles avec une transition E_1.

Les γ du groupe III : désintégration β^+. — L'énergie disponible entre le Rh 102 et le Ru 102, d'au moins 2,2 MeV (voir schéma de désintégration, fig. 4) semble indiquer que la transition β^+ accompagne plutôt le Rh 102 que le Rh 101 dont l'énergie disponible semble être beaucoup plus faible (énergie γ = 320 keV) et rapport $\frac{\text{capture L}}{\text{capture K}}$ assez élevé (ce qui indique une énergie de transition faible comparée à l'énergie nécessaire pour une émission β^+). Nous avons donc admis que la transition β^+ accompagnait la transition Rh 102 Ru 102.

Pour avoir un ordre d'idée du rapport $\frac{\text{capture K}}{\beta^+}$, nous avons comparé le Rh 102 à deux émetteurs β^+ : le Zn 65 et le Na 22. On a, pour faire cette mesure, comparé les γ d'annihilation émis par ces radio-éléments aux γ accompagnant l'émission β^+ : γ de 1,275 MeV pour le Na 22, γ de 1,1 MeV pour le Zn 65 et γ de 475 keV pour le Rh 102. Comme les rapports K/β^+ sont connus pour le Na 22 et le Zn 65 on en déduira K/β^+ pour le Rh 102. En fait, la mesure se complique du fait que les γ d'annihilation sont tout à fait invisibles sur le spectre direct du Rh 102. Ils n'apparaissent que sur le spectre de la voie II, en coïncidence avec le sélecteur de la voie I fixé sur le 510 keV, en ayant soin de placer la source sur l'axe commun des deux cristaux (corrélation à 180°).

Pour la corrélation à 90°, le γ de 510 disparaît sur le spectre en coïn-

cidence. Le nombre de β^+ a donc été ramené à la différence : coïncidence à 180° moins coïncidence à 90°.

C'est ce nombre, comparé aux pics photoélectriques des γ, accompagnant la désintégration β^+ (compte tenu du rendement de ces γ dans le détecteur) qui est proportionnel au rapport γ/β^+ $\left(\frac{\gamma 1{,}275 \text{ MeV}}{\beta^+} = 1{,}1\right.$ pour Na 22 (42) et $\left.\frac{\gamma 1{,}1 \text{ MeV}}{\beta^+} = 30\right.$ pour le Zn 65 (48)).

On trouve pour le Rh 102 $\frac{\gamma 475 \text{ KeV}}{\beta^+} = 10$ si on admet (ce qui est assez vraisemblable, vu les mesures d'intensité faites sur les rayons X et sur les γ de 475, de 125 et de 195 keV) qu'il n'y a pas de capture vers le niveau fondamental.

On a donc : $\frac{\text{capture K}}{\beta^+} = 10$ pour Rh 102. Certains auteurs ont indiqué pour les β^+ un spectre complexe. Nous avons cherché s'il existait des coïncidences entre les γ d'annihilation et le reste du spectre. Ces mesures ont été réalisées avec les trois compteurs placés par rapport à la source, dans la première expérience, à : 0° (1), 90° (2), 180° (3) et dans la deuxième à : 0° (1), 90° (2), 225° (3).

On a, dans la première expérience, le spectre en coïncidence avec les β^+ et le 475 keV (que l'on ne peut séparer des γ d'annihilation de 510 keV). Dans la deuxième expérience, on a uniquement le spectre en coïncidence avec le 475 keV (les γ d'annihilation émis à 180° l'un de l'autre, ne pouvant être comptés à la fois par les deux compteurs). Les deux expériences ont donné le même résultat. On peut en déduire qu'au moins 90 p. 100 des β^+ vont au niveau fondamental.

Mesure de la vie moyenne des rhodiums 101 et 102. — La mesure de la vie moyenne des radio-éléments étudiés est une des caractéristiques importantes de l'étude de ces corps. Comme dans le cas du rhodium 101, nous ne connaissons pas l'énergie totale de la transition, nous ne pourrons calculer le log *ft* que pour le Rh 102, en admettant que le spectre β^+ fait partie du schéma de désintégration de ce corps.

Mesure des périodes. — On a constaté assez tôt que les périodes des rhodiums étudiés (101 et 102) étaient supérieures à 200 jours (42). Farmer (20) a mesuré une période de cinq ans pour les désintégrations correspondant au groupe II (Rh 101).

Nous avons essayé de mesurer ces périodes de la façon suivante : le compteur utilisé était un cristal scintillateur de INa (Tl) de 22 mm de hauteur et de 34 mm de diamètre. Une même source placée dans des conditions géométriques identiques a été suivie au cours d'une période de deux ans, l'expérience étant effectuée dans les conditions suivantes : on traçait à l'aide d'un discriminateur à un canal un spectre direct, ce spectre était alors divisé en trois zones (fig. 6*a*) :

— zone *a* : supérieure à 400 keV, ne comprend que des γ du groupe I (Rh 102) ;

— zone *b* : correspond à peu près aux Comptons des γ du groupe I compris entre 50 et 250 keV ;

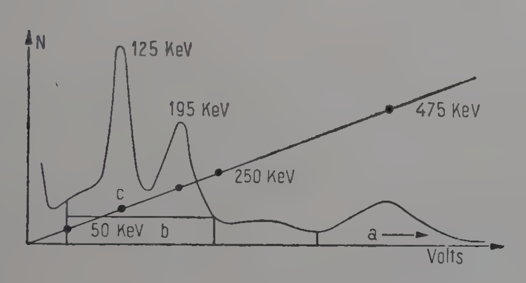


Fig. 6*a*.

— zone *c* : comprise entre 50 et 250 keV correspond à peu près uniquement aux γ du groupe II (Rh 101).

Les aires des zones *a*) et *c*) représentent un nombre de coups par minute provenant des deux radio-éléments considérés. C'est la décrois-

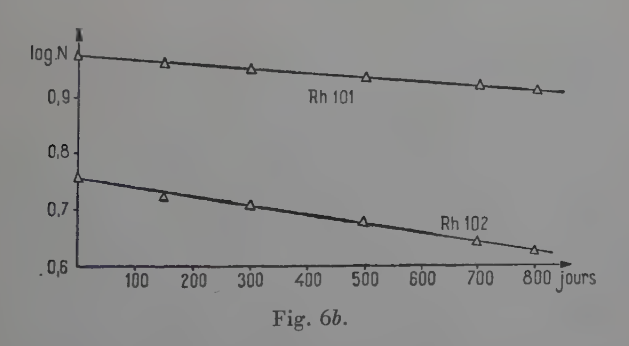


Fig. 6*b*.

ance de ces deux nombres que nous avons suivie pendant deux ns (fig. 6 *b*). On obtient ainsi les périodes suivantes :

$$T_{1/2} = 5 \text{ ans pour le Rh 102} \pm 2 \text{ ans}$$
$$T_{1/2} = 10 \text{ ans pour le Rh 101} \pm 3 \text{ ans.}$$

partir de la période du Rh 102 on calcule pour la transition β^+ aboutissant au niveau fondamental du Ru 102 :

$$\text{Log } ft = 10.$$

CHAPITRE II

Mesure des rapports $\frac{\text{Capture K}}{\text{Capture L + M + ...}}$.

On sait, lorsque le schéma de désintégration comprend deux γ en cascade, mesurer — avec un spectromètre à scintillation monté en coïncidence (fig. 1) — les coefficients de conversion de ces γ (35). Le canal de la voie I, calé sur un de ces γ, donne en coïncidence dans la voie II le spectre de l'autre γ et des rayons X provenant de sa conversion interne. Le coefficient α_K se calcule facilement si on connaît le rendement ρ du cristal, pour le pic photoélectrique et le coefficient de fluorescence ϖ du noyau considéré. Si N_X et N_γ sont les nombres de coups par minute des deux pics x et γ, on a :

$$\alpha_K = \frac{N_X \rho}{\varpi N_\gamma}.$$

N_X doit être corrigé pour l'absorption dans les écrans et dans la fenêtre du scintillateur. De plus, quand l'énergie est supérieure à celle de la couche K de l'iode (33,1 keV), une partie de cette énergie peut être perdue par des rayons X_K de l'iode qui s'échappent du cristal sans être comptés.

On obtient dans ce cas deux pics : l'un situé à l'énergie E des rayons X, l'autre à l'énergie $E - E_K$ iode $+ E_L$ iode $= E - 28$ keV. C'est le cas du Sm 152 et des Tl 207 et 208. Pour ces corps, l'énergie des rayons X est suffisamment élevée pour qu'on puisse tracer directement les courbes comprenant les deux pics et mesurer d'emblée le nombre total de photons X.

Au contraire, les Rh 102 et 101, le Cd 114, le Se 75 et le Zn 65 qui ont des énergies X inférieures à E_K Iode, donnent pour ces rayons X un pic simple.

Si, au lieu de mesurer des coefficients dans les transitions qui suivent des désintégrations β, on emploie cette méthode dans un cas de capture électronique, on ajoutera, dans les courbes de coïncidence, les rayons X provenant de cette capture.

Dans ce cas, le coefficient de conversion s'écrira :

$$\alpha_K = \frac{\rho N_X - \varpi N_\gamma}{2 N_\gamma \varpi}$$

puisqu'à chaque ouverture du circuit de coïncidence correspondent un photon X de capture et soit un photon γ, soit un photon X de conversion. En fait, à chaque capture ne correspond pas une vacance dans la

couche K et l'on doit écrire, en tenant compte des vacances dans les couches L, M, etc.

Nombre de captures = nombre de vacances dans la couche K
+ nombre de vacances dans la couche L
+ . . .

Les vacances des couches supérieures à K sont loin d'être négligeables et peuvent atteindre couramment 20 p. 100 du total des captures (100 p. 100 dans le cas où l'énergie disponible est inférieure à l'énergie K). C'est-à-dire que le nombre de photons X de capture comptés en coïncidence est inférieur au nombre de captures.

La mesure des « coefficients de conversion » par la méthode des coïncidences γ/γ nous fournit donc un instrument permettant d'atteindre les captures dans les couches L, M, etc. Cette méthode exige que le coefficient de conversion réelle dans la couche K soit connu, soit qu'on puisse le mesurer d'une autre façon (coïncidence γ_1/γ_2 et γ_1/électrons de conversion), soit que la nature de la transition soit bien établie, comme c'est le cas, par exemple, des transitions entre niveau fondamental et 1er niveau excité des corps pair-pair.

L'ouverture du circuit de coïncidence par γ_1 correspond donc dans la source à deux groupes de phénomènes :

a) une capture (soit K, soit L, . . .) ;

b) soit à γ_2, soit à un phénomène de conversion dans la couche K ou L, ou M...

Ces deux groupes de phénomènes doivent être égaux. On peut donc écrire, en négligeant les phénomènes dans les couches M, N, etc. :

$$(1) \qquad \frac{N_{\gamma_2}}{\rho} + \alpha_K \frac{N_{\gamma_2}}{\rho} + \frac{\alpha_K}{\chi} \frac{N_{\gamma_2}}{\rho} = \frac{N'_x}{\varpi} + \frac{N'_x}{\varpi\eta}$$

avec :

N_{γ_2} = nombre de γ_2 dans le pic photoélectrique ;
ρ = rendement du cristal par rapport à γ_2 ;
α_K = coefficient de conversion dans la couche K ;
$\lambda = \dfrac{\text{coefficient de conversion dans la couche K}}{\text{coefficient de conversion dans la couche L}}$;
$\eta = \dfrac{\text{Nombre de captures K}}{\text{Nombre de captures L}}$;
ϖ = coefficient de fluorescence de la couche K de l'atome considéré ;
N'_x = nombre de photons X provenant de la capture.

On mesure en fait un nombre de photons X qui est : $N_x = N'_x$ capture + N''_x conversion, soit :

$$N_x = N'_x + \alpha_x \varpi \frac{N_{\gamma_2}}{\rho}$$

c'est-à-dire :

$$N'_x = N_x - \alpha_k \varpi \frac{N_\gamma}{\rho} \cdot$$

En portant dans (1), on trouve :

$$\frac{N_{\gamma_2}}{\rho} + \frac{N_{\gamma_2}}{\rho}\alpha_K + \frac{\alpha_K}{\lambda}\frac{N_{\gamma_2}}{\rho} = \left(N_X - \alpha_K \varpi \frac{N_{\gamma_2}}{\rho}\right)\frac{1}{\varpi}\left(1 + \frac{1}{\eta}\right)$$

que l'on peut résoudre pour α_K, λ ou η, suivant la quantité qui est inconnue.

Résolvant pour η, on trouve :

(2) $$\eta = \frac{\rho N_X - \varpi \alpha_K N_{\gamma_2}}{\varpi\left[N_{\gamma_2} 1 + \alpha_K \frac{2\lambda + 1}{\lambda}\right] - \rho N_X}$$

qui se simplifiera beaucoup, par exemple dans le cas où l'énergie de γ_2 est grande, ce qui implique, pour une transition E_2 un α_K très petit (cas de l'In 114) ; on a alors :

(3) $$\eta = \frac{\rho N_X}{N_{\gamma_2}\varpi - \rho N_X}.$$

Cette méthode peut être modifiée pour mesurer η dans le cas où le schéma de désintégration ne comprend pas de cascade, mais possède une seule transition γ. Dans ce cas, si on fait les coïncidences entre ce γ et les rayons X de capture, on aura d'une façon assez directe, le rapport η, à condition de connaître l'angle solide du deuxième détecteur. En effet, l'ouverture du circuit par le γ correspond, dans la source, à une capture. On peut donc écrire, si N est le nombre d'ouvertures, Ω l'angle solide du 2e détecteur en p. 100 (en négligeant les captures dans les couches M, N...) :

(4) $$N\Omega = \frac{N_X}{\varpi}\left(\frac{1 + \eta}{\eta}\right) \quad \text{et} \quad \eta = \frac{N_X}{N\Omega\varpi - N_X}.$$

Cette méthode, déjà utilisée par A. Bisi et al. (6) (7) exige que l'angle solide soit connu avec une bonne précision. Pour tous les rayons X de basse énergie (inférieurs à l'énergie des rayons X du Lu, 53 keV) qui ne pénètrent pratiquement pas dans le cristal (absorption pour 50 keV = 97 p. 100 dans le premier millimètre de cristal), l'angle solide est celui défini par la géométrie de la source et du détecteur. Au-dessus du lutécium, il faudra faire intervenir, si la source est près du cristal, une certaine correction due aux effets de bord ; celle-ci sera réduite au minimum en éloignant la source du cristal, ce qui présente l'inconvénient d'augmenter considérablement les coïncidences fortuites. Nous donnerons deux exemples de l'application de cette méthode pour le Zn 65 et le Se 75.

Dans les formules 2, 3 et 4, nous n'avons tenu compte de l'absorption des rayons X ni dans la fenêtre du compteur (voir fig. 18), ni dans les écrans placés entre la source et le compteur. J'ai utilisé des écrans en Be métal de 1 à 2 mm d'épaisseur qui sont très transparents aux rayons X.

Tous les comptages de rayons X sont corrigés pour ces deux absorptions. Dans le cas de source épaisse (In 114) la correction pour l'absorption de la source a été faite.

On complique quelque peu cette méthode si, au lieu d'ouvrir le circuit de coïncidence avec γ_1 on l'ouvre avec les rayons X correspondant indistinctement à la capture ou à la conversion. Cette méthode ainsi modifiée a été utilisée dans le cas du Sm 152, où l'on a un γ de basse énergie (123 keV) et deux γ de haute énergie (960 et 860 keV). Comme seul le 860 keV est en coïncidence avec le 123 keV (fig. 11) que de plus le 860 est difficile à isoler du 960 keV, on préfère ouvrir le circuit par les rayons X plutôt que de séparer les coïncidences 960/X et 860/X.

A N ouvertures correspondent N_1 ouvertures provenant des rayons X de capture et N_2 des rayons X de conversion :

$$\frac{N_\gamma}{\rho} + \alpha_K \frac{N_\gamma}{\rho} + \frac{N_\gamma}{\rho}\alpha_L = \frac{N'_X}{\varpi} + \frac{1}{\eta}\frac{N'_X}{\varpi}$$

où N_X et N'_X sont le nombre de photons X de conversion et de capture en coïncidence avec l'ouverture du circuit et $N_X + N'_X = n_X$ le nombre total de X comptés.

Comme :

$$\frac{N_\gamma}{\rho} = \frac{N_X}{\varpi\alpha_K} \quad \text{et} \quad \frac{N'_X}{N_X} = \frac{\eta}{\eta + 1}(1 + \alpha_K + \alpha_L) = \delta$$

pour N ouvertures du circuit, on aura :

$$\frac{N\Omega}{1+\delta} = \frac{N'_X}{\varpi}\left(1 + \frac{1}{\eta}\right) \quad \text{pour les rayons X de conversion}$$

$$\frac{N\Omega\delta}{1+\delta}\frac{N_\gamma}{\rho}(1 + \alpha_K + \alpha_L) \quad \text{pour les X de capture.}$$

En tirant η de ces deux équations, on obtient :

$$(5) \qquad \eta = \frac{N_\gamma}{\frac{\rho}{\varpi}\left(1 + \alpha_K \frac{\lambda + 1}{\lambda}\right)\left(\eta_X - \alpha_K \varpi \frac{N_\gamma}{\rho}\right) - N_\gamma}.$$

Cette méthode est assez peu précise, car elle fait intervenir deux différences au dénominateur. Pour l'étude de la capture dans Eu 152 (9 heures), c'est cependant celle qui semble donner le meilleur résultat.

En résumé, nous sommes en présence de deux méthodes qui nous permettent de mesurer le rapport η dans les deux types de schémas de désintégration suivants :

1re méthode : Capture K suivie d'un seul γ. — Le niveau peuplé par la capture K se désexcite en donnant au moins un γ; allant au niveau fondamental. Pour que la méthode soit applicable, ce γ doit être le plus énergique du schéma, qu'il soit unique, comme dans le cas

du Zn 65 → Cu 65, ou qu'il existe toute une série de γ d'énergie plus faible, comme dans les transitions Se 75 → As 75. Si le canal fixe de la voie I est calé sur le pic photoélectrique du γ le plus énergique, on obtient en coïncidence, dans la voie II, le spectre des rayons X de capture. On obtient simultanément le spectre du rayonnement de freinage interne, dont l'énergie maximum est égale à l'énergie de transition de la capture. Ce spectre est de 10^5 à 10^6 fois moins intense que le spectre direct (schéma 1).

La mesure appliquée à ce type de schéma ne fait pas intervenir le coefficient de conversion du γ, ce qui rend les résultats indépendants d'une mesure délicate et souvent peu précise.

2e méthode : Capture suivie d'une cascade de deux γ. — Le niveau peuplé par la capture se désexcite par une cascade de deux γ. Comme dans le premier schéma, la mesure n'est précise que si l'un des γ de la cascade est le plus énergique du schéma de désintégration. En calant le canal fixe de la voie I sur ce γ, on a cette fois-ci en coïncidence dans la voie II, le spectre du deuxième γ, des rayons X de capture et éventuellement les rayons X de conversion interne (schéma 2).

Dans un cas comme dans l'autre, on peut d'ailleurs ouvrir le circuit de coïncidence avec les rayons X. Le calcul de η est alors analogue à celui de la formule (5).

Applications de la 1re méthode. — Nous avons appliqué cette méthode à deux radio-éléments : le Zn 65 et le Se 75.

a) Transition du Zn 65 → Cu 65. — Malgré les difficultés expérimentales liées à l'énergie très basse des rayons X du Cu 65 (7,8 keV), diverses raisons, tant théoriques qu'expérimentales, nous ont décidé à choisir cet élément (fig. 7).

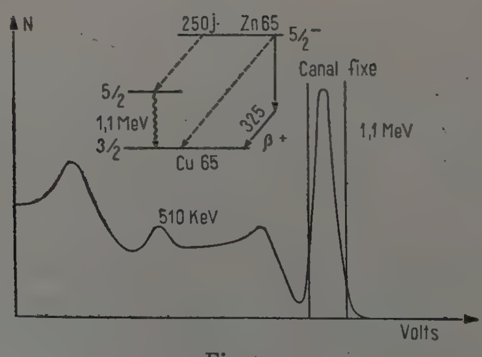


Fig. 7.

D'une part, on connaît l'énergie totale de la transition vers le niveau fondamental (1,345 MeV), puisqu'il existe un spectre β^+ associé. On peut donc calculer le log *ft* de la capture vers le niveau de 1,1 MeV ; pour une énergie de transition de 225 keV, ce log *ft* est égal à 5,94.

On connaît, d'autre part, le rapport capture K/émission β^+ (égal à 30 (42)), ainsi que la nature de la transition vers le niveau fondamental et l'état de 1,1 MeV.

Au point de vue expérimental, on sait obtenir des sources intenses sans entraîneur ; enfin, la période de ce radio-élément est longue (250 jours) ce qui facilite les mesures.

Le dispositif expérimental est très simple. Le γ de 1,1 MeV est détecté dans la voie I par un gros cristal de I Na (Tl) de 4,5 cm de diamètre et de 5 cm de haut. On trace alors en coïncidence dans la voie II le spectre des rayons X détectés par un cristal de I Na (Tl) à fenêtre mince. La source de Zn 65, déposée sur un film de formvar de l'ordre de 100 microgrammes par centimètre carré, est à peine visible à l'œil nu et absorbe très peu les rayons X.

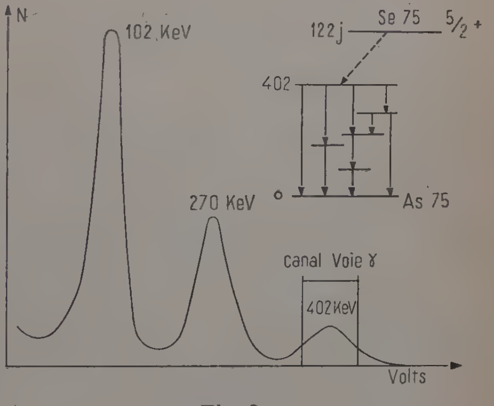


Fig. 8.

Le facteur principal d'incertitude des mesures réside dans l'absorption des rayons X dans la fenêtre d'entrée du cristal et dans l'air entre la source et le détecteur. Comme le μ/ρ de l'air pour 7,8 keV est de l'ordre de 14 (13), on calcule une absorption, dans 3 cm d'air de 5 p. 100, l'absorption dans la fenêtre du cristal étant de 29 p. 100 (fig. 18) ; le coefficient de fluorescence du Cu 65 est faible : 0,45 seulement (11).

Ces divers facteurs font qu'on ne compte que 66 p. 100 des photons X émis par la source, ce qui diminue beaucoup la précision de la mesure. On trouve $\eta = 4{,}5$, ce qui correspond à 82 $\pm$ 5 p. 100 de capture K et 18 $\pm$ 5 p. 100 de capture L + M...

b) Transition Se 75 → As 75. — Malgré son apparente complication, le schéma de désintégration de ce nuclide (fig. 8) (47) appartient au type I. Le γ de 402 keV n'est, en effet, en coïncidence avec aucun autre γ, et son énergie est la plus élevée du schéma. Les rayons X sont un peu plus durs que ceux du Cu 65 (10,3 keV). La source — une poudre

très fine de Se — déposée sur un microgramme d'aluminium —, a été préparée par irradiation (n, γ) dans la pile de Saclay. Bien qu'on ne puisse mesurer l'auto-absorption dans la source, celle-ci est sûrement très faible.

On effectue la mesure de la même façon que pour le Zn 65, le canal étant fixé sur le pic photoélectrique du 402 keV (fig. 10). Par contre, les absorptions dans l'air et dans la fenêtre d'entrée ne sont plus respectivement que de 1,5 p. 100 et de 16 p. 100. Enfin, le coefficient de fluorescence de l'As est plus élevé que celui du Cu ($\varpi = 0{,}55$) (11). Toutes corrections faites, on trouve $\eta = 5$, ce qui correspond à 83 p. 100 de capture K et 17 p. 100 de capture L + M...

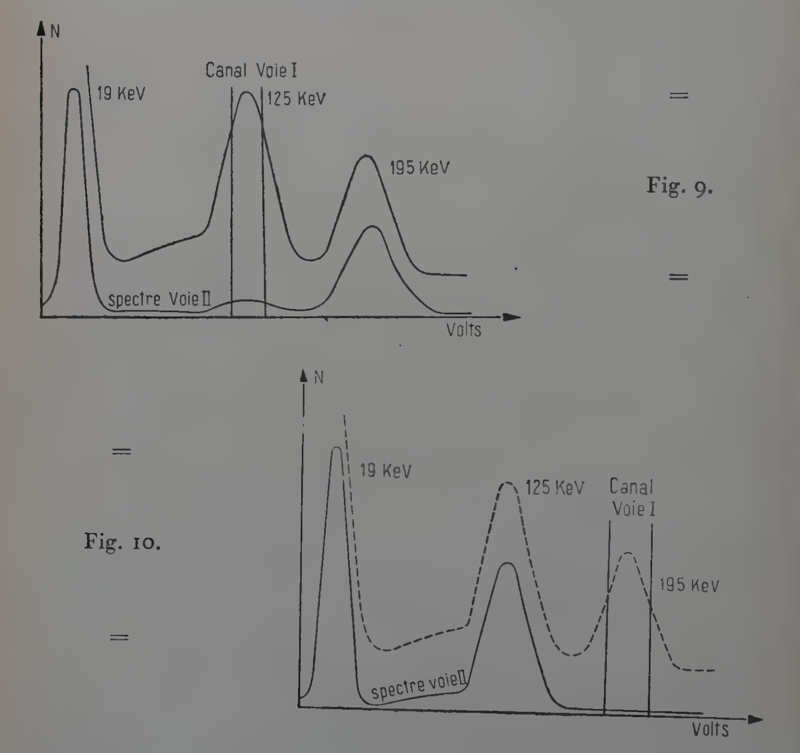


Fig. 9.

Fig. 10.

Application de la 2e méthode : Capture K suivie de deux γ en cascade. — Nous avons mesuré η pour trois captures : Rh 101 → Ru 101, In 114 → Cd 114, Eu 152 → Sm 152.

a) Transition Rh 101 → Ru 101. — Le rapport $\frac{\text{Capture K}}{\text{Capture L}}$ est le seul moyen direct d'évaluer l'énergie totale de la transition. Au cours des mesures, on se heurte aux mêmes difficultés que pour la détermination

de α_K par les coïncidences γ/γ, γ/X. En effet, on ne peut séparer les γ de 125 et de 195 keV des Compton des γ du groupe I (tableau I) ; comme ces Compton proviennent de γ qui suivent une capture K, il est nécessaire de soustraire les coïncidences Compton/X des coïncidences γ_{195} ou γ_{125}/X. On augmente ainsi beaucoup l'incertitude d'une mesure déjà peu précise par sa nature même ; on n'obtient donc pour η qu'un ordre de grandeur. Les mesures donnent des valeurs comprises entre 1,5 et 2, c'est-à-dire 65 p. 100 de capture K et 35 p. 100 de capture dans les couches supérieures. De ce rapport anormalement faible, il est difficile de déduire avec précision l'énergie de transition ; on peut cependant supposer que cette énergie est faible (fig. 9 et 10).

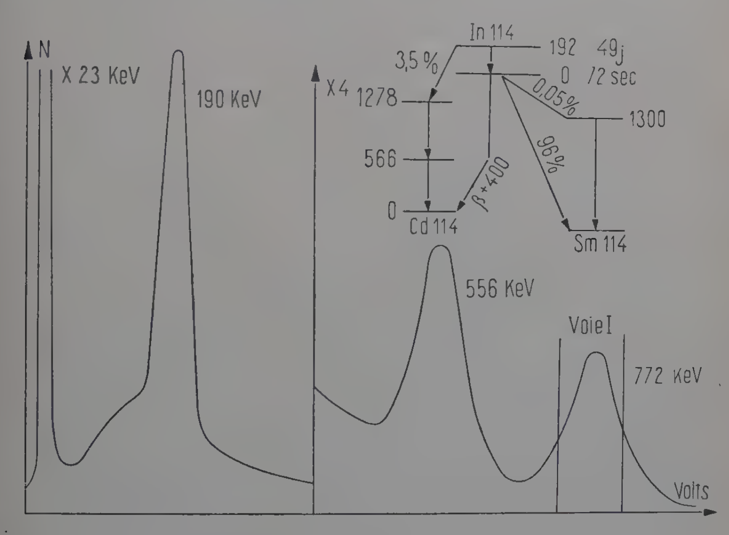


Fig. 11.

b) Transition In 114 → Cd 114. — Nous étudions l'état isomérique de 49 jours dont 3,5 p. 100 seulement des désintégrations donnent par capture K la cascade 722 keV/556 keV qui permet la mesure de η (fig. 11). Les coefficients de conversion de ces γ sont très faibles (rayonnement E_2 de haute énergie) et la conversion totale dans les couches K, L ... est certainement inférieure à 1 p. 100. Le principal facteur d'erreur est dû à l'incertitude du rendement ρ du cristal, pour des énergies de 556 et 722 keV. Nous avons mesuré ce rendement à l'aide de la source étalonnée de Cs 137 (c'est la source qui a été utilisée pour évaluer l'angle solide du spectromètre). Le spectre de cette source dans le cristal détecteur, donne directement le rendement pour le pic photoélectrique, de deux façons différentes : d'une part, en comparant le nombre de coups

comptés dans le pic photoélectrique, au nombre de γ dans l'angle solide sous-tendu par le cristal (le nombre de γ dans 4π étant connu), d'autre part, en mesurant le coefficient de conversion bien connu :

$$\alpha_K = \frac{N_X \rho}{\varpi N_\gamma}$$

d'où l'on tire :

$$\rho = \frac{\varpi \alpha_K N_\gamma}{N_X}$$

où N_X est la surface du pic relatif aux rayons X de 30 keV, $\alpha_K = 0{,}0976 \pm 0{,}005$ (61), $\varpi = 0{,}87$, enfin N_γ est le nombre de coups du pic photoélectrique du γ de 660 keV.

Ces deux mesures donnent :

$$\rho_{665} = 0{,}117.$$

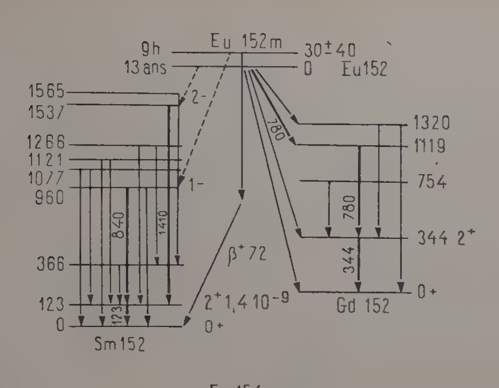
On passe de ρ_{665} à ρ_{556} en utilisant le rapport $\frac{\rho_{665}}{\rho_{556}} = 0{,}91$ (Bell (25)).

On calcule ainsi $\rho_{556} = 0{,}146$.

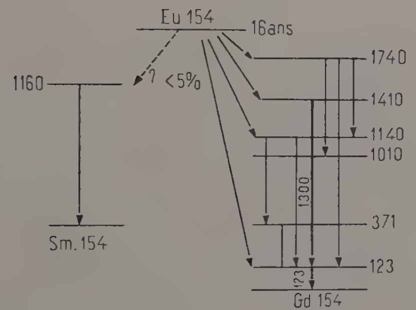
L'indium 114 a été préparé par réaction (n, γ) à partir de l'indium 113 (4 p. 100 de l'In naturel). La source est obtenue en laminant le métal jusqu'à une épaisseur de 2/100 de millimètre. On calcule aisément, à partir du μ/ρ de l'In pour 24 keV, que l'auto-absorption dans la source est de 5 p. 100. La mesure des rayons X de 24 keV ne présente aucune difficulté particulière : on trouve $\eta = 3$, ce qui correspond à 75 p. 100 de capture K et 25 p. 100 de capture L, M, etc.

c) Transition Eu 152 → Sm 152. — L'étude des isotopes 152 et 154 de l'europium avait été entreprise dans un tout autre but que la mesure de η. Il n'existait pas alors, de schéma de désintégration satisfaisant pour ces deux radio-éléments. Une première étude avait montré des divergences importantes avec le schéma donné par Slattery et ses collaborateurs (50). Ayant repris ce travail avec des isotopes séparés provenant d'Oak Ridge, nous pensions pouvoir analyser séparément l'Eu 152 et l'Eu 154. A la même époque, O. Nathan et M. A. Waggoner (38) ont publié un article donnant un schéma très cohérent de l'Eu 152. Ces auteurs citaient d'autre part la thèse de F. S. Stephens non publiée, contenant un schéma de désintégration de l'Eu 154. Notre travail s'est donc borné à vérifier les schémas de Nathan et Waggoner et de confirmer certains points contestés (8) (27) (30) (38) (50) (fig. 12).

Lorsqu'on irradie l'europium naturel (52,2 p. 100 Eu 153 + 47,7 p. 100 Eu 151) par des neutrons lents, on obtient trois radio-éléments : un Eu 152 de 9 heures, un Eu 152 de 13 ans et un Eu 154 de 16 ans. Les deux premiers donnent par capture K le Sm 152 et par β^- le Gd 152. L'Eu 154 donne essentiellement du Gd 154 par β^-. La section efficace

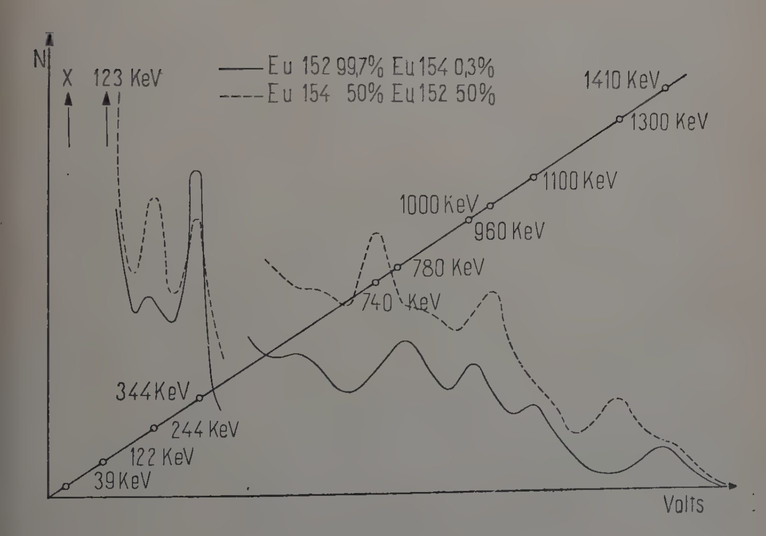


9h
13 ans
Eu 152m
30±40
0
Eu152
1565
1537
1266
1121
1077
960
366
123
0
2-
1-
840
123
1410
780
β+ 72
2+ 1,4 10-9
0+
Sm152
1320
1119
754
344 2+
0+
780
344
Gd 152



Eu 154
16ans
1160
? <5%
Sm. 154
1740
1410
1140
1010
371
123
1300
123
Gd 154

Fig. 12.



N
X
123 KeV
Eu 152 99,7% Eu 154 0,3%
Eu 154 50% Eu 152 50%
1410 KeV
1300 KeV
1100 KeV
1000 KeV
960 KeV
780 KeV
740 KeV
344 KeV
244 KeV
122 KeV
39 KeV
Volts

Fig. 13.

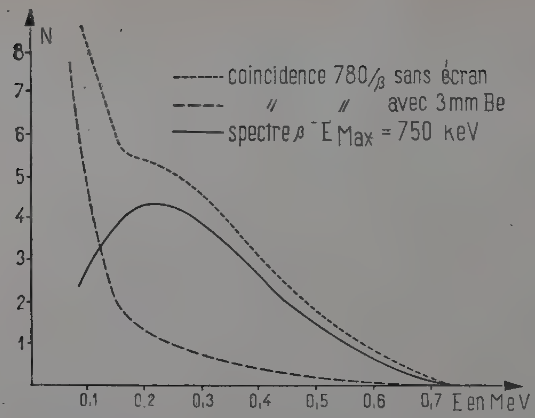


Fig. 14. — Transition Eu 152 → Gd 152. Spectre β (cristal de stilbène de 6 mm d'épaisseur) en coïncidence avec le γ de 780 keV.

de l'Eu 151 étant à peu près dix fois plus forte que celle de l'Eu 153, l'Eu 154 se présente comme une impureté de l'Eu 152. Il est possible de bien différencier l'Eu 154 de l'Eu 152 en utilisant des isotopes séparés (95 p. 100 Eu 151, 5 p. 100 Eu 153 et 95 p. 100 Eu 153, 5 p. 100 Eu 151) (fig. 13).

Les expériences de coïncidence γ/β^-, γ/e^-, γ/γ, nous ont permis de vérifier que :

1° le γ de 775 keV du Gd 152 est bien en coïncidence avec le spectre β ayant une énergie maximum de 740 keV (fig. 14 et 14 *bis*) ;

2° le coefficient de conversion (coïncidence 1 $410/e^-$) du γ de 123 keV

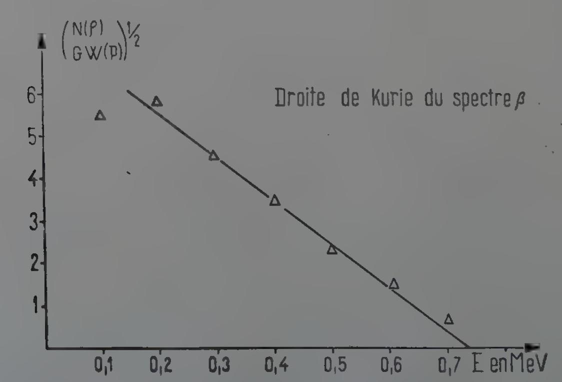


Fig. 14 *bis*. — Transition Eu 152 → Gd 152 droite de Kurie du spectre β de 750 keV.

du Sm 152, est égal à 0,35 ± 0,1 alors que les tables de Sliv donnent pour une transition E_2 de 123 keV, une valeur de 0,4 ;

3° le rayonnement de 1 410 keV du Sm 152 est en coïncidence uniquement avec le 123 keV et non pas avec le 123 keV et le 244 keV comme l'indiquent Bhattacherjee et al. (8).

Enfin, nous avons mesuré dans le Sm 152 les corrélations angulaires 1 410/123 keV (Eu 152, 16 ans) et 860/123 keV (Eu 152, 9 heures) ; elles permettent d'affirmer que le niveau de 1 537 keV a un spin de 2 et celui de 960 keV un spin de 1 (4).

Nous avons mesuré ces corrélations tant pour des sources solides que liquides. Dans le cas de sources solides (nitrate d'europium), la corrélation est fortement atténuée ; on mesure une anisotropie :

$$A = \frac{W(180^\circ) - W(90^\circ)}{W(90^\circ)}$$

très inférieure à l'anisotropie théorique. Les sources liquides (nitrate d'europium en solution diluée) au contraire, donnent, aux erreurs d'expérience près, les valeurs calculées (tableau II).

TABLEAU II

Spin du niveau supérieur	Anisotropie théorique	Corrélation 1 410 keV/123 keV		Corrélation 860 keV/123 keV	
		solide	liquide	solide	liquide
0 1 2 3 4	1 — 0,334 0,430 — 0,338 0,168	0,270	0,425	— 0,260	— 0,325

On peut expliquer (25) l'atténuation de cette corrélation par une interaction entre la couronne électronique (très perturbée par la capture K) avec, soit le moment quadrupolaire, soit le moment magnétique du noyau. Quant un atome se désintègre par capture d'un électron K, la lacune créée dans cette couche se déplace très rapidement vers les couches externes. Le passage de la couche K à la couche L se fait le plus souvent par émission d'un rayon X (coefficient de fluorescence de 0,9 pour le Sm). A partir du niveau L, les transitions de couches en couches se font surtout par effet Auger ; lorsque la vacance du niveau a atteint en 10^{-15} seconde la couche extérieure elle est accompagnée

de 6 à 8 lacunes, provenant des électrons éjectés par effet Auger. La durée des lacunes de la couche externe n'est plus celle de l'émission Auger (il n'existe plus d'électrons disponibles), mais celle de la vie moyenne de radiation qui peut atteindre 10^{-8} seconde. Si la vie moyenne de l'état intermédiaire de la cascade n'est pas négligeable devant le temps de persistance des lacunes, les interactions entre les champs externes et le noyau peuvent atténuer considérablement l'anisotropie de la corrélation angulaire. L'importance de cette atténuation, pour tout état possédant une vie moyenne, dépend du temps mis par la

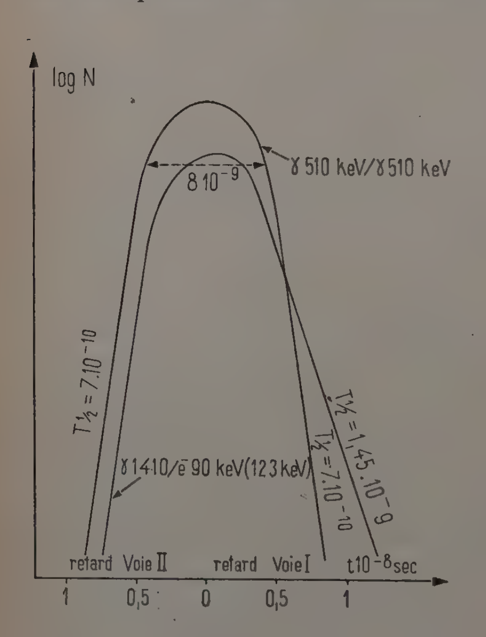


Fig. 15. — Transition Eu 152 → Sm 152. La courbe symétrique est un étalonnage utilisant les γ d'annihilation du Na 22 dans les cristaux d'INa (Tl). La mesure de la vie moyenne est faite en utilisant un cristal I Na (Tl) pour le 1 410 keV et un cristal de stilbène pour les électrons de conversion du 123 keV du Sm 152.

couronne pour revenir à l'état stable. Dans le cas d'une capture K cela correspond au temps nécessaire pour combler les lacunes de la couche externe, ce temps dépend du milieu où se trouve l'atome. Dans le cas d'un solide isolant (cristal ionique, par exemple le nitrate d'europium), l'atome chargé, jouera le rôle d'une imperfection du réseau cristallin, ayant une vie moyenne supérieure à 10^{-8} seconde. Dans un métal, au contraire, le retour à l'état fondamental se fait dans un temps très court, inférieur à 10^{-12} seconde.

Pour un liquide, le temps de retour à l'état fondamental est intermédiaire entre 10^{-12} et 10^{-8} seconde, suivant les types d'interaction au sein du liquide. Si ce temps est inférieur à la durée de l'état excité intermédiaire, la corrélation angulaire ne sera pas perturbée.

La vie moyenne du niveau de 123 keV du Sm 152 a déjà été mesu

ée (54) ; nous avons repris cette mesure par une méthode de coïnci-ences entre les γ de 1 410 keV détectés dans un cristal de I Na (Tl) t les électrons de 80 keV comptés dans un cristal de stilbène (fig. 15). n retrouve la valeur donnée par Sunyar : $1,4.10^{-9}$ seconde.

Pour essayer de savoir si l'atténuation de la corrélation est bien due la capture K, j'ai tenté de mesurer la corrélation angulaire 1 300 keV/ 23 keV dans le Gd 154 dont le niveau de 123 keV obtenu par désinté-ration β^- à partir de l'Eu 154 a une vie moyenne très voisine de 3.10^{-9} seconde.

Malheureusement, malgré la séparation isotopique, il reste encore rop d'Eu 152 mêlé à l'Eu 154, ce qui rend difficile la séparation des de 1 300 et de 1 410 keV. On ne peut, dans ce cas, apprécier la corré-tion avec une précision suffisante.

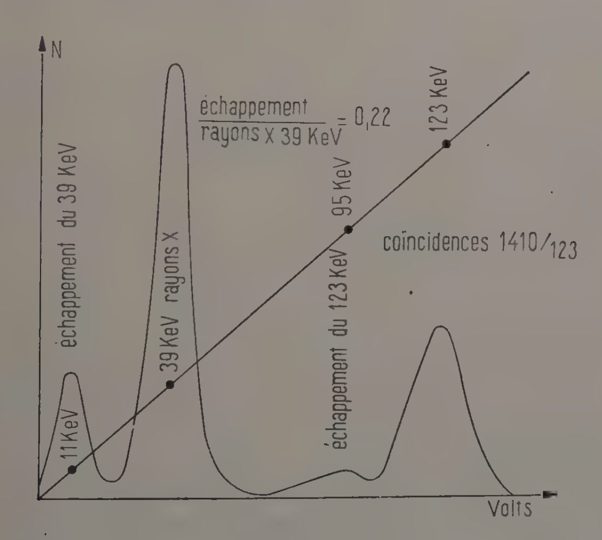


Fig. 16. — Transition Eu 152 → Sm 152.
Spectre des rayonnements en coïncidence avec le γ de 1 410 keV.

Mesure du rapport capture K/capture L + M + ... — Cette mesure rapporte à la transition Eu 152 (16 ans) vers le niveau de 1 533 keV 1 Sm 152. Ce niveau se désexcite par une cascade de deux γ de 410 et de 123 keV, que l'on sépare des autres γ de la désin-gration en fixant le canal de la voie I sur le pic photoélectrique de 410 keV (fig. 16). Dans la voie II, la courbe en coïncidence avec la ie I montre : le pic de 123 keV, le pic d'échappement à 95 keV, la ie des rayons X de capture et de conversion à 39 keV et son pic échappement à 11 keV.

La mesure du coefficient de 123 keV en accord avec l'attributio[n] d'un caractère E_2 à cette transition (1er niveau excité d'un noyau pai[r] pair) nous a fait choisir comme valeur α_K le nombre publié dans le[s] tables de Sliv :

$$\alpha_K = 0{,}4.$$

Pour cette transition, les tables de Rose nous donnent :

$$\frac{K}{L} = 1{,}05$$

toutes corrections faites, on trouve :

$$\eta = 3{,}6$$

ce qui correspond à 78 p. 100 de capture K et 22 p. 100 de capture [L] + M + ...

Nous avons aussi mesuré le rapport η pour la transition Eu 15[2] 9 heures vers le niveau de 960 keV du Sm 152, par la méthode des coïncidences X/γ, X. Les résultats peu précis donnent cependant un ordr[e] de grandeur pour η de 4,5, ce qui correspond à 82 p. 100 de capture [K] et 18 p. 100 de capture L + M + ...

TABLEAU III

Eléments	Période	$L/K = \frac{1}{\eta}$	E en keV	log *ft*	Références
A 37	34,1 j	0,087	819	5,03	1
K 40	$1{,}3\,10^9$ ans	1,35	(19)	1 333	1
Zn 65	250 j	0,22	225	5,94	+
Ge 71	11,4 j	0,106	237	4,37	1
Se 75	127 j	0,20		6,1	+
Kr 79	34,5 h	0,27	1 618	(5,4)	1
Rh 101	10 ans	0,57			+
Pd 103	17 j	0,120		(5,7)	1
Cd 109	470 j	0,28	(73)	(5,1)	1
In 114	49 j	0,33	334	7,5	+
I 125	60 j	0,23	(108)	(5,8)	1
Cs 131	9,6 j	0,160			1
Ba 133	9,5 ans	9	(40)	(5,6)	1
Eu 152	9 h	0,22	780		+
Eu 152	13 ans	0,28	163	8,5	+
Gd 153	230 j	0,70	(83)	(5,4)	
W 181	140 j	0,83		(6,4)	1
Os 185	97 j	0,35	(100)	(7,3)	1
		1,08	à 1 000		3
Au 195	180 j	0,58		(6,9)	1
Tl 202	12,5 j	0,70	(150)	(5,33)	1
At 211	7,5 h	0,14	(200)	(5,9)	2
Np 235	410 j	36		(6,5)	2

Comparaison avec les mesures antérieures. — Nous avons réuni dans e tableau III les résultats expérimentaux des rapports capture L/ apture K. On remarque que les rapports mesurés par une méthode e coïncidence sont en général plus élevés que les autres. Ceci tient en artie au fait que les captures mesurées par cette méthode se font vers es états excités et ont donc en moyenne moins d'énergie disponible ue les captures se faisant vers le niveau fondamental. On peut dire ue l'application de la méthode des coïncidences sélectionne les captu- es de faible énergie et ont, par là même, des rapports L/K élevés.

Les chiffres marqués entre parenthèses sont ceux calculés à partir es mesures L/K.

On retrouvera les nombreuses références relatives aux mesures du ableau dans les travaux suivants :

. B. L. Robinson et R. W. Fink, *Rev. Mod. Phys.*, octobre 1955, **27**, 4, 424.
. R. W. Hoff et J. O. Rasmussen, *P. R.*, 1er janvier 1956, **101**, 1, 280-282.
. A. Bisi, E. Germagnoli et L. Zappa, *Nuo. Cim.*, août 1957, **6**, 2, 293-303.
- présent travail.

Montage des cristaux détecteurs. — La mesure des rapports capture K/ apture L est basée sur la détection par des cristaux de rendement evé (INa (Tl)) des rayons X de capture. L'iodure de sodium, ès hygroscopique, doit être protégé de l'atmosphère extérieure par ne enveloppe (fig. 17).

Les cristaux fournis par l'industrie présentent des parois de 5/10 à mm d'aluminium qui onnent une absorption no- ble pour les rayons X à artir de 20 keV. Pour évi- er ces fenêtres épaisses, ous avons monté, au labo- toire, toute une série de istaux d'INa (Tl) de la çon suivante : ces cristaux vrés bruts de sciage, par maison Harshaw Chemi- al Co. sont débarrassés de ur gangue hydratée et assés, sur toutes les faces, au papier de verre nº 1 F. La face qui doit re polie est passée successivement au papier 0 puis 00 (il est inutile employer des papiers à grain plus fin, le poli n'étant pas amélioré). n termine le polissage sur un papier « légèrement » (1) imbibé d'acétone

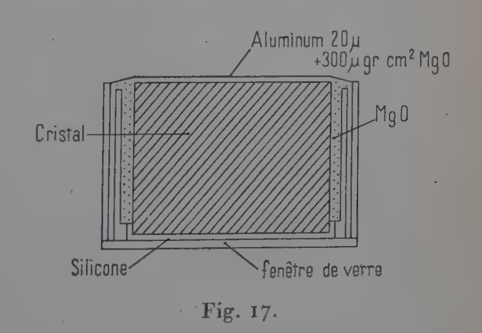


Fig. 17.

(1) Un peu d'habitude permettra d'apprécier ce que l'on peut appeler légèrement ».

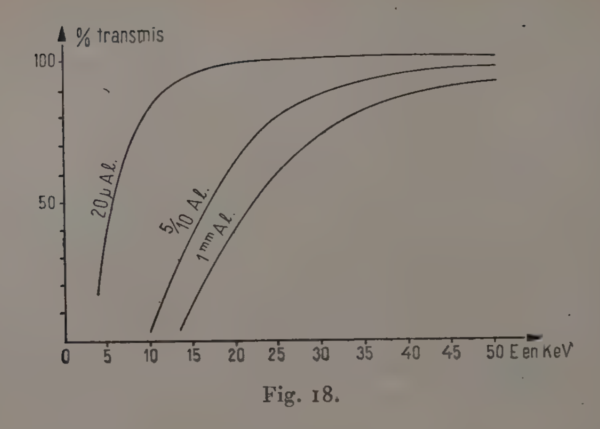


Fig. 18.

anhydre. Les cristaux sont alors montés dans une boîte cylindrique fermée par un disque de verre collé à l'araldite à froid. La face d'entrée du rayonnement est constituée par une feuille d'aluminium de 20 μ d'épaisseur soigneusement mirée pour vérifier l'absence de trou.

La diffusion de la lumière sur les parois de la boîte est assurée par de la magnésie déshydratée ; et la feuille d'aluminium, qui constitue la fenêter d'entrée est recouverte d'une fine couche de magnésie, obtenue en exposant cette feuille à de la fumée de magnésium en train de brûler. On obtient ainsi des dépôts diffusant, de l'ordre de 300 μg par centimètre carré.

Enfin, le contact optique entre cristal et fenêtre de verre est assuré

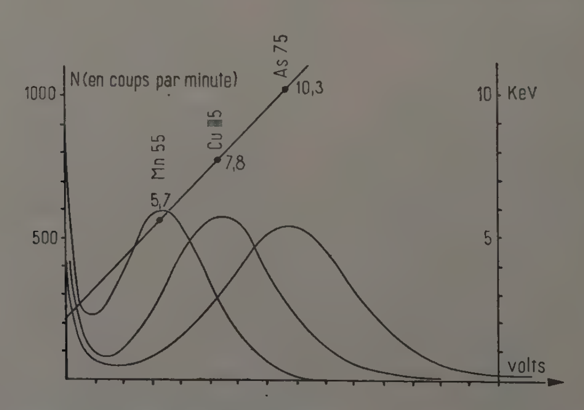


Fig. 19. — Pics photoélectriques de photons X de basse énergie. On remarque que la transition Fe 55 → Mn 55 ne comporte pas d'autre rayonnement ; dans les transitions Zn 65 → Cu 65 et Se 75 → As 75 il existe au contraire des γ de haute énergie (1,1 MeV, 402 keV).

ar de l'huile silicone épaisse (10^6 centistokes). Des cristaux ainsi montés ont en service au laboratoire depuis quatre ans et ont donné toute atisfaction à leurs utilisateurs (A. Michailowicz, *Thèse Paris* 1956 et I. Vartapetian, *Thèse Paris* 1957).

Toutes ces opérations sont exécutées dans une boîte à gants en légère urpression, alimentée par de l'air comprimé desséché sur Cl_2Ca puis ur P_2O_5. On peut dans cette boîte à gants conserver des cristaux polis u des lamelles clivées pendant des jours sans aucune altération visible, lors qu'un séjour de quelques minutes dans l'air humide des laboratoires es ternirait irréversiblement.

L'absorption dans la fenêtre de ces cristaux a été mesurée pour les nergies suivantes (fig. 18) :

5,7 keV (rayons X du Mn 55) ;
7,8 keV (rayons X du Cu 65) ;
10,3 keV (rayons X de l'As 75) (fig. 19).

Les autres points de la figure 18 sont calculés à partir des μ/ρ donnés ar C. M. Davisson (13).

CHAPITRE III

Mesure des coefficients de conversion par les coïncidences α/e^- et α/γ.

La mesure des coefficients de conversion par la méthode des coïn-idences γ/γ et γ/X se heurte à un certain nombre de difficultés qui n limitent forcément la précision. C'est surtout l'efficacité du cristal our les énergies moyennes (supérieures à 70 keV, par exemple) qui ntroduit l'erreur principale. Cette efficacité est, en effet, connue au nieux à 10 p. 100 près. D'autres causes d'erreur moins importantes ont l'absorption des rayons X dans la source et dans les écrans placés ntre la source et le cristal. Pour les énergies où cette absorption joue eu — au-dessus de 30 keV — on doit tenir compte de l'échappement es rayons X de l'iode, correction qui peut atteindre 15 p. 100 et est onnue avec une précision de l'ordre de 10 à 20 p. 100. Enfin, tous les alculs qui font intervenir les rayons X contiennent le coefficient de uorescence relatif au nombre atomique du noyau considéré. Ce coeffi-ient, assez bien connu pour les couches K, introduit cependant une rreur supplémentaire. On a vu pour le Rh et l'Eu que l'on peut pallier n certain nombre de ces erreurs en mesurant directement le nombre 'électrons émis. Cependant, quand le détecteur utilisé est un cristal e stilbène, on ne peut espérer — surtout pour les énergies comprises ntre 80 et 300 keV — avoir de belles raies qui permettraient des cal-

culs précis. On ne peut d'autre part, séparer réellement les raies K des raies L, ce qui implique l'utilisation des tables de Rose pour les rapports K/L (ces rapports ne sont calculables que si la nature du rayonnement étudié est bien connue). On a donc pensé utiliser, pour la détection des électrons, le spectromètre à champ uniforme construit par M. Dick, au laboratoire Curie. Le principe de la mesure est le suivant : on va dénombrer les états excités en comptant les transitions qui arrivent sur cet état, que ce niveau soit peuplé par des transitions α, β ou γ. Le rendement du premier détecteur importe peu, puisque le circuit de coïncidence commandé par ce détecteur ne s'ouvre que lorsqu'on compte un coup et qu'on est alors sûr d'avoir un état excité dans la source. Cet état se désexcite en émettant soit un γ qui n'est pas compté, soit un électron de conversion ; dans ce cas — si Ω en pour-cent est l'angle solide du spectromètre β — on a Ω chances de compter cet électron (le rendement de comptage pour les électrons est de 1). Le coefficient de conversion sera donné par :

$$\alpha = \frac{\mathrm{N}e/\Omega}{\mathrm{N} - \mathrm{N}e/\Omega}$$

où Ne est le nombre d'électrons comptés et N le nombre de noyaux formés dans l'état excité (nombre d'ouvertures du circuit de coïncidence). On calcule ainsi le coefficient de conversion total dans toutes les couches ; il est évident que pour un coefficient de conversion partiel, on devra écrire :

$$\alpha_{\mathrm{L}_1} = \frac{\mathrm{N}e_{\mathrm{L}_1}/\Omega}{\mathrm{N} - \dfrac{\mathrm{N}e_{\mathrm{K}} + \mathrm{N}e_{\mathrm{L}_1} + \mathrm{N}e_{\mathrm{L}_2} + \mathrm{N}e_{\mathrm{L}_3} + \ldots}{\Omega}}$$

où $\mathrm{N}e_{\mathrm{K}}$, $\mathrm{N}e_{\mathrm{L}_1}$, $\mathrm{N}e_{\mathrm{L}_2}$, ... sont les électrons correspondant aux conversions dans les couches K, L_1, L_2, ... La conversion diminuant à partir de la couche K, on pourra négliger les couches d'un ordre supérieur (on verra que pour la transition de 40 keV du Tl 208, il faut aller jusqu'à la couche O, alors que pour la transition de 353 keV du Tl 207, il suffit d'aller jusqu'à la couche M seulement).

L'ouverture du circuit doit correspondre à l'état excité que nous étudions, ce qui limite considérablement la méthode ; celle-ci exige donc une connaissance exacte du schéma de désintégration et surtout que l'on puisse séparer complètement la branche qui peuple l'état excité étudié.

Examinons les trois cas de peuplement d'un niveau :

a) **L'état excité est alimenté par une désintégration β.** — La méthode ne pourra être utilisée que si la transition β considérée est la plus énergique du schéma ; c'est le seul cas, en effet, où nous puissions séparer complètement les électrons d'un spectre β des autres transi-

tions β du schéma : on ne pourra par exemple mesurer le coefficient de conversion de γ_2 par des coïncidences β ($E_2 >$ à E_1)/e^- (de γ_2) que s'il n'existe pas de transition vers le niveau fondamental qui aurait naturellement $E_3 >$ à E_2. Dans ce schéma, γ_1 échappe à la méthode sauf si β_1 et β_2 n'existent pas.

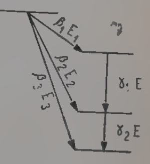


Fig. 18 *bis*.

b) **L'état excité est alimenté par une transition γ.** — Pour la même raison que précédemment (nécessité d'isoler complètement les γ comptés correspondant à l'état excité étudié des autres γ) il faut que le γ de peuplement soit le plus énergique du schéma de désintégration ou, tout au moins, que l'on puisse soustraire avec exactitude le fond Compton des γ plus énergiques. C'est-à-dire, connaître dans le nombre d'ouvertures du circuit de coïncidence la proportion exacte des ouvertures correspondant au γ indiqué. Dans la figure 18 *bis* l'étude de γ_2 ($E\gamma_2 < E\gamma_1$) est possible en ouvrant le circuit avec les coups correspondant au pic d'énergie maximum de γ_1.

c) **L'état excité est alimenté par un α.** — C'est un cas de structure fine ; on ne peut dans les détecteurs employés séparer les diverses composantes de cette structure. L'ouverture du circuit est obtenue pour tous les α de la transition et le nombre exact d'ouvertures correspondant à un état excité est donné par le rapport de structure fine conduisant à l'état considéré. L'erreur introduite par l'utilisation de ces rapports est faible car ils sont en général connus avec une bonne précision. Dans le cas où il existe plusieurs corps en filiation, on devra naturellement séparer le groupe α étudié d'autres groupes α plus ou moins énergiques ou des spectres β. Cette séparation est généralement assez facile.

Voici les différentes raisons pour lesquelles nous avons choisi d'appliquer cette méthode dans le troisième cas (peuplement par α) :

Primo. — Les sources utilisées sont les dépôts actifs du thorium et de l'actinium. Ces dépôts donnent des sources bien définies géométriquement, de répartition uniforme, presque exemptes de matière. Le laboratoire est particulièrement bien outillé pour leur préparation.

Secundo. — Les structures fines α sont bien connues, au moins pour les transitions étudiées, transition de 40 keV du dépôt actif du thorium et transition de 353 keV du dépôt actif de l'actinium.

Tertio. — Les transitions γ sont des transitions M_1 (ceci est vérifié par la valeur des coefficients de conversion et dans le cas de la transition de 40 keV du dépôt actif du Th par le rapport $L_1/L_2/L_3$). La mesure exacte du coefficient de conversion permettrait de vérifier les effets des

dimensions nucléaires sur ces coefficients, effets qui ne sont importants que pour les noyaux lourds et les transitions M_1.

Les premiers calculs théoriques de coefficients de conversion par M. E. Rose et ses collaborateurs ne tenaient pas compte des dimensions du noyau, considéré comme un point. Le fait que les charges nucléaires sont réparties sur un volume fini (L. A. Sliv (51) (52) (53)) introduit deux types de corrections supplémentaires dans les calculs : dans la première correction interviennent les changements de « répartition » radiale de la fonction d'onde de l'électron pour l'état final et initial ; la deuxième tient compte du fait que l'électron de la couronne peut pénétrer dans le noyau et implique, pour mener à bien les calculs, de se fixer un modèle nucléaire. Le premier type de correction, calculé d'abord par Sliv, a été repris par Rose (46) qui a dressé les tables des coefficients de conversion dans les couches K, L_1, L_2, L_3, selon les données suivantes :

La charge est uniformément répartie dans tout le volume nucléaire ; le noyau est une sphère de rayon bien défini : $R = 1{,}2.10^{-13}A^{1/3}$ cm. Les calculs sont faits en prenant un modèle où l'électron ne pénètre pas dans le noyau, c'est-à-dire sans tenir compte de la structure nucléaire.

La comparaison entre les premières tables de Rose et les tables corrigées montre que seuls sont diminués de façon importante (jusqu'à 50 p. 100) les coefficients correspondant aux transitions M_1, ceci d'autant plus que les noyaux sont plus lourds. La mesure du coefficient M_1 dans les noyaux lourds permet donc de vérifier les corrections apportées par les dimensions finies du noyau ; d'autre part, si les coefficients mesurés diffèrent des coefficients calculés, on pourra chercher quelles sont les structures nucléaires qui redonneraient un accord avec la théorie. Les calculs de Church et Weneser (12) offrent la possibilité d'apprécier ces effets dynamiques en fonction d'un paramètre λ relié à $\beta_1 K$ (coefficient de conversion dans la couche K pour un M_1) par :

$$\beta^K(\lambda) \sim [1 - (\lambda - 1)C(Z, k)]^2_{\beta_1 k}$$

le coefficient C(Z, k) est tabulé pour des k de 0,2 à 4 (énergie de la transition en mc^2) et les Z de 40, 55, 70, 85 et 100, $\beta_1 K$ étant le coefficient calculé des tables de Rose.

Méthode expérimentale. — Le spectromètre β est du type solénoïdal à champ uniforme sans fer. L'avantage de ce type est de donner un bon pouvoir séparateur (1 p. 100) pour une luminosité élevée (3 p. 100). Pour que ce spectromètre puisse être utilisé de façon efficace, en coïncidence, il faut que le rapport entre le nombre de coïncidences fortuites et le nombre de coïncidences réelles, égal à :

$$\frac{2\tau N^2\Omega_1\Omega_2}{N\Omega_1\Omega_2} = 2\tau N$$

reste faible, si possible inférieur à 1 p. 100. Dans ce rapport, N est le

nombre de désintégrations par seconde dans la source Ω_1 et Ω_2 les angles solides des détecteurs et $2\,\tau$ le temps de résolution du circuit. N étant forcément élevé (de l'ordre de 3.10^5 coups par seconde), il est nécessaire de prendre pour $2\,\tau$ des valeurs de 2 à 3.10^{-8}, valeurs que l'on ne peut obtenir qu'avec des compteurs à scintillation (au lieu de compteurs Geiger utilisés jusqu'ici).

L'utilisation des compteurs à scintillation est toujours délicate en présence de champs magnétiques ; elle se complique ici du fait que, pour ce type de spectromètre, le champ est particulièrement ouvert. Pour cette raison et pour des raisons mécaniques — difficulté du montage à l'intérieur de la caisse à vide — les photomultiplicateurs ont été placés aussi loin que possible du champ magnétique intense.

Les scintillateurs de comptage ont eux une position bien définie dans l'appareil, soit directement derrière les diaphragmes, pour les électrons, soit directement derrière la source pour les α. La liaison entre scintillateur et photomultiplicateur est assurée par des guides de lumière en plexiglas.

Le cristal détecteur d'électrons est une pastille d'anthracène de 2 mm d'épaisseur et de 25 mm de diamètre, placée au bout d'un guide de lumière dont la forme a été étudiée spécialement pour récolter et retransmettre le maximum de lumière. Ce guide, de 50 cm de long, en plexiglas spécial, taillé dans la masse, ne comporte pas de plan de collage. Il est nécessaire, après l'avoir poli sur le tour, d'achever le polissage à la main ; on reste sans cela très en deçà des possibilités maximum. Le guide se termine par une face plane, collée par de l'huile silicone sur la photocathode d'un photomultiplicateur EMI 6262. Ce type de tube à dynodes persiennes est assez peu sensible au champ magnétique, on a ainsi évité le blindage par du μ-métal. Ce montage représente une perte de lumière de l'ordre de 40 p. 100 (mesurée en collant un cristal de INa (Tl), excité par une source de Cs 137, sur la photocathode, puis au bout du guide et en comparant les hauteurs en volts des photopics). Le bruit de fond de ces tubes étant très bas, on peut facilement séparer, dans le cas d'un cristal de INa (Tl) une raie de 15 keV. Pour les électrons de 24 keV du dépôt actif du thorium, il est nécessaire, si l'on veut ne pas en perdre, de discriminer assez bas, c'est-à-dire de pénétrer franchement dans le bruit de fond du tube. Nous verrons que les taux de comptage ainsi obtenus sont encore très raisonnables et ne donnent pratiquement pas de coïncidences fortuites.

Le détecteur α est monté de façon identique ; c'est un disque de scintillateur plastique très mince — de l'ordre de 5/100 de mm — collé directement au bout du guide de lumière. Ce guide, de 96 cm, un peu plus long que l'autre (à cause du sasse d'entrée de la source) est placé à l'intérieur du support-source [1]. Les pertes de lumière dans ce guide

[1] Le guide est centré par des anneaux de téflon et l'étanchéité au vide est assurée par un joint torique écrasé entre le bâti et le guide.

sont de l'ordre de 50 p. 100. Un essai de refroidissement des tubes en vue de diminuer le bruit de fond s'est avéré inutile et a été abandonné pour l'instant.

Dans ses grandes lignes, le montage est celui représenté figure 20. Derrière la source, un compteur α (angle solide 20 p. 100) commande la voie I d'un circuit de coïncidence rapide/lent. Les électrons émis par la source dans un angle solide de 3,5 p. 100 sont comptés après focalisation dans le spectromètre par le compteur β qui commande la voie II

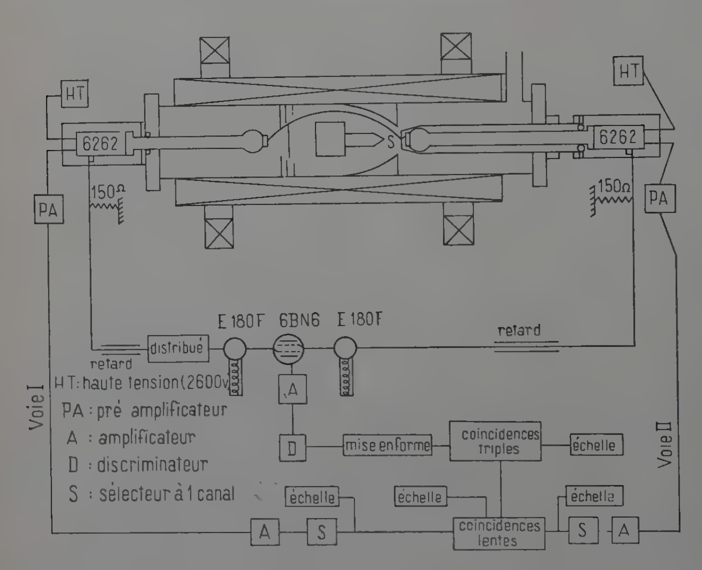


Fig. 20. — Bloc-diagramme de l'appareil de coïncidence α/électrons de conversion.

du circuit de coïncidence. α et β sont amplifiés et discriminés dans les voies lentes du circuit et la résolution en temps des coïncidences est donnée par la voie rapide. Le comptage des coïncidences entre voie lente et voie rapide nous donne donc les événements correspondant à une désintégration α d'une énergie donnée, suivis dans un temps inférieur à 2.10^{-8} seconde, de l'émission d'un électron dont l'énergie est définie par le spectromètre β.

Circuit électronique associé. — Ce circuit a été particulièrement étudié pour être stable vis-à-vis d'un nombre de coups variable avec le temps dans chaque voie. On est, en effet, amené, surtout pour le dépôt actif de l'actinium, à étudier la source pendant plusieurs périodes (36 minutes) ; on enregistre ainsi des nombres de coups dans les circuits de coïncidence variant dans un rapport de 1 à 30.

Circuit rapide. — La sortie se fait sur l'anode du photomultiplicateur, directement sur l'impédance du câble, 150 Ω. Les retards dans l'une ou l'autre voie sont introduits sous forme de sections de câble de 1 m (retard de 1 m de câble 150 Ω : 4.10^{-9} seconde). La voie qui

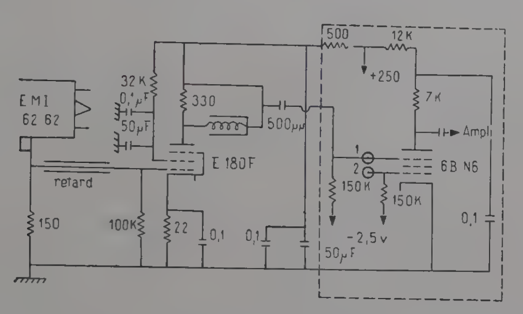


Fig. 21. — Circuit rapide de mise en forme et de coïncidence.

compte les électrons contient un amplificateur distribué Hewlett Packard qui donne un gain de 5 et une bande passante de 200 mégacycles. Les impulsions sont mises en forme sur une ligne court-circuitée, fermée sur son impédance caractéristique — ici 330 Ω — qui sert de charge de plaque à une E 180 F. La ligne est formée par 2 cm de câble 1 000 Ω (l'impédance réduite à 330 Ω provient du fait que la ligne n'est pas infi-

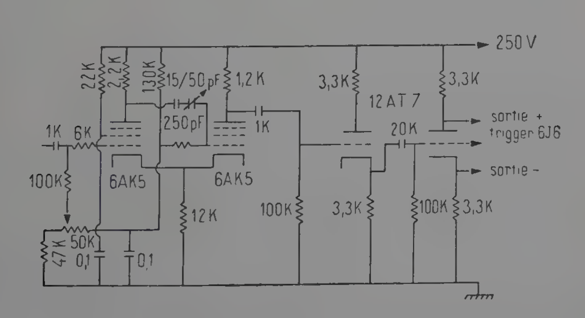


Fig. 22. — Circuit lent de mise en forme.

nie). Les impulsions attaquent alors les deux grilles d'une 6 BN 6 (fig. 21). Les coïncidences sur la plaque sont amplifiées par une cellule contre-réactionnée de trois lampes et discriminées par une 404 A (58). Ces coïncidences rapides seront, soit comptées directement (fig. 22), soit envoyées au circuit de triple coïncidence. Les voies lentes intro-

duisent un retard systématique de l'ordre de 3 µs inhérent au circuit des discriminateurs. Pour diminuer les coïncidences fortuites dans ce circuit on est amené à introduire un retard identique dans les coïncidences rapides, ce qui est réalisé dans le circuit de la figure 23. Dans ce circuit, les impulsions sortant du discriminateur 404 A sont inversées (CV 138), mises en forme par un trigger (2 × 6 AK 5) qui attaque une double triode donnant une sortie positive, une négative (pour le comptage des rapides) et une impulsion envoyée vers les triples. Cette impulsion différenciée attaque un trigger en positif (6 J 6) dont le temps

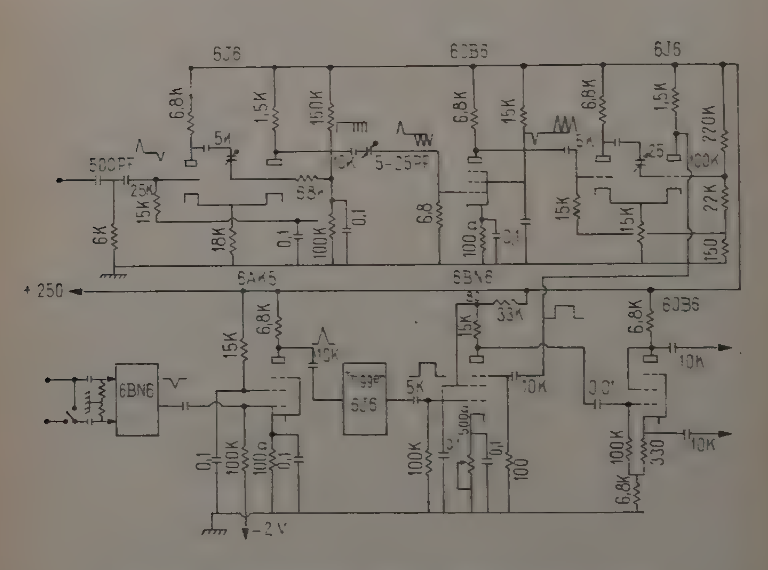


Fig. 23. — Circuit lent : retard variable (1 à 10 µsec), mise en forme et coïncidences lentes.

de déclenchement t est variable. L'impulsion de sortie I rectangulaire, différenciée et inversée (6 CB 6) attaque un trigger en positif. Ce trigger ne fonctionne que sur l'impulsion correspondant à la partie descendante de l'impulsion I, c'est-à-dire décalé du temps t par rapport à l'impulsion initiale. On attaque une des grilles d'une 6 BN 6, l'autre étant reliée au circuit de coïncidence lente. Ce circuit se compose de trois éléments : une 6 BN 6 (dont les deux grilles sont reliées directement aux discriminateurs des deux voies lentes), une inverseuse (6 AK 5), enfin une mise en forme par un trigger positif. On arrive ainsi à avoir un temps de résolution pour les coïncidences lentes de l'ordre de $2\tau = 10^{-6}$.

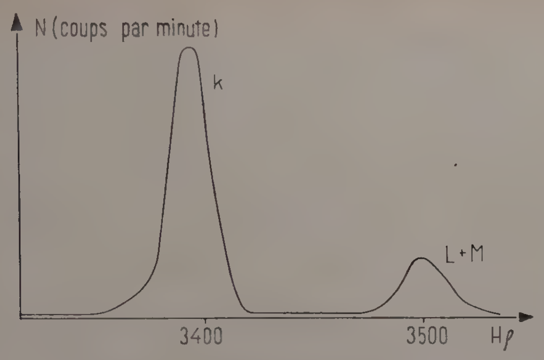


Fig. 24. — Spectre au spectromètre β des électrons de conversion du Cs 137.

Angle solide du spectromètre. — Il est un point important que nous devons étudier ici : la mesure de l'angle solide du spectromètre.

Remarquons tout d'abord que, pour les spectromètres à champ uniforme, sans fer, le champ est directement proportionnel au courant ; l'angle solide est indépendant de l'énergie des électrons mesurés et ne dépend que de l'ouverture des diaphragmes. On peut en principe calculer l'angle solide d'un tel spectromètre en connaissant les dimensions géométriques de l'appareil. Il existe, malheureusement, un certain nombre d'obstacles sur le trajet des électrons (fil de support de l'écran axial, barre maintenant le diaphragme central en position) dont l'évaluation implique une certaine erreur. Nous avons mesuré cet angle solide d'une façon plus directe, en réalisant une source de Cs 137 sans entraîneur, de 2 mm de diamètre, sur de l'aluminium de 1 μ d'épaisseur, préparée par évaporation sous vide. La source ainsi obtenue est parfaitement centrée et son aspect au microscope est très homogène (ceci est confirmé par le fait que les raies obtenues ont une largeur à mi-hauteur qui correspond aux données théoriques du spectromètre). On a tracé avec le spectromètre β, pour

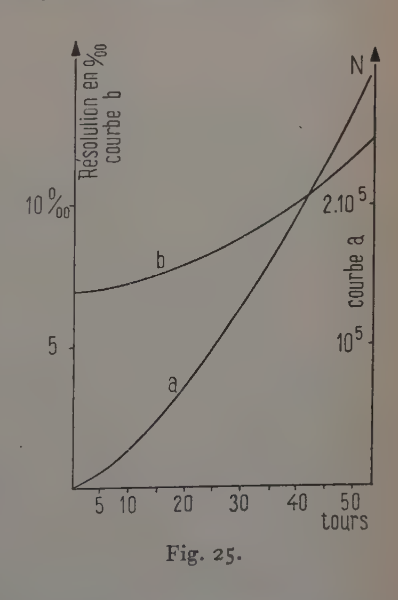


Fig. 25.

différentes ouvertures du diaphragme, les raies K et L + M (fig. 24) et porté sur la figure 25 (courbe *a*) le nombre de coups comptés et la largeur à mi-hauteur en fonction de l'ouverture du diaphragme (courbe *b*).

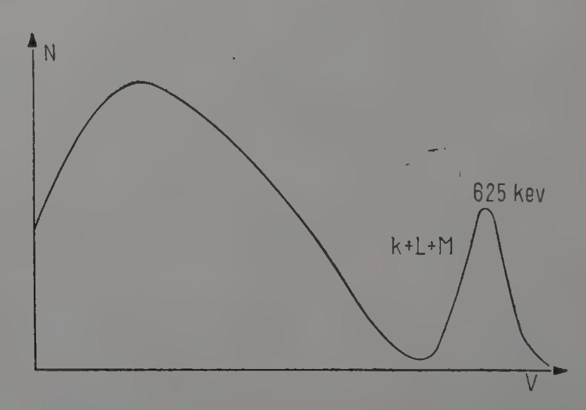


Fig. 26. — Spectre au spectromètre à scintillation (cristal de stilbène de 6 mm d'épaisseur) des électrons émis par le Cs 137.

Le diaphragme central qui définit l'ouverture est vissé dans le bloc des diaphragmes extérieurs ; l'ouverture est comptée en nombre de tours : 10 tours correspondant à un déplacement de 1 mm suivant l'axe du spectromètre.

Puis la même source a été mesurée en électrons dans un angle défini géométriquement (fig. 27). Le détecteur est dans ce cas un cristal de stilbène de 6 mm d'épaisseur ; la raie électronique qui comprend K + L + M est bien détachée du spectre continu (fig. 26).

Elle permet une bonne approximation (1 p. 100 près) du nombre d'électrons compté dans l'angle solide défini par la distance de la source à un diaphragme posé sur le cristal, pour éviter les effets de bord dans le détecteur. Les mesures ont été faites pour trois distances (89,4, 44,4 et 28,4 mm) et pour les diaphragmes 10, 20, 30 mm de diamètre. Ces neuf mesures diffèrent entre elles de moins de 1 p. 100. Il est nécessaire de soigner particulièrement le tracé des courbes : le fait que la raie L + M se superpose à la raie K risque de la déformer, ce qui rend difficile sa séparation du spectre continu. On a donc opéré de deux façons, en traitant la raie expérimentale soit comme une raie simple, soit comme

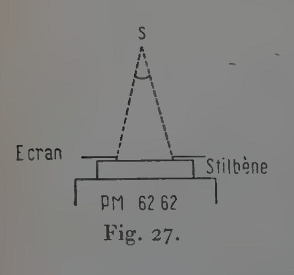


Fig. 27.

une raie composée. Connaissant d'une part le rapport K/L + M — grâce à la mesure au spectromètre — d'autre part, l'énergie de la raie L + M, on soustrait cette dernière de la raie expérimentale avant de la séparer du spectre continu. Les résultats obtenus par ces deux méthodes sont cohérents (moins de 1 p. 100 de différence). On a donc admis que l'angle solide du spectromètre était connu avec une erreur maximum de 2 p. 100.

Ces mesures nous donnent le nombre N_e d'électrons K + L + M de la source de Cs 137, dans un angle solide de 4π ; on obtient pour N_e

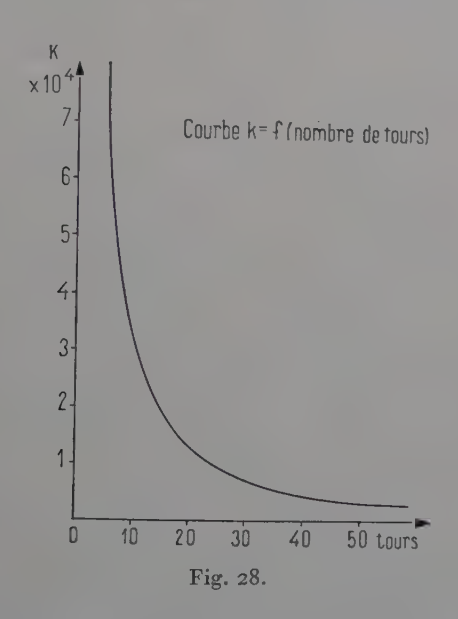


Fig. 28.

a valeur de 995 000 coups par minute et le nombre d'électrons K à partir du rapport K/L + M (24) $(N_{e_K})_{4\pi} = 815\,000$ c/m.

En définitive, connaissant l'intensité de la source de Cs 137 dans 4π, on calcule le facteur K qui permet de passer du nombre d'électrons mesurés dans le spectromètre, au nombre d'électrons dans 4π, en fonction de l'ouverture du spectromètre.

La mesure du nombre d'électrons contenu dans une raie donnée, se fait alors très simplement en intégrant directement cette raie suivant la formule :

$$(N_e)_{4\pi} = K \frac{\Sigma(\text{des coups montés}) \times (\text{intervalle en } H\rho \text{ entre 2 mesures})}{H\rho \text{ (correspondant au sommet de la raie)}}$$

le facteur K étant lu sur la courbe de la figure 28 où il est porté en fonction de l'ouverture du spectromètre mesuré en nombre de tours.

Dépôt actif du thorium. Etude de la transition de 40 keV du Tl 208. — Le dépôt actif du thorium comprend quatre radio-éléments en filiation.

$$\text{Th B} \overset{\beta-}{\rightarrow} \text{Th C} \overset{\alpha}{\rightarrow} \text{Th C}'' \overset{\beta}{\rightarrow} \text{Pb 208}$$

212 Pb (130-82) $\overset{\beta-}{\rightarrow}$ 212 Bi 129-83 $\overset{\alpha}{\rightarrow}$ 208 Tl 127-81 $\overset{\beta-}{\rightarrow}$ 208 Pb 82-126
10,6 h 60,5 min 3,1 min Stable

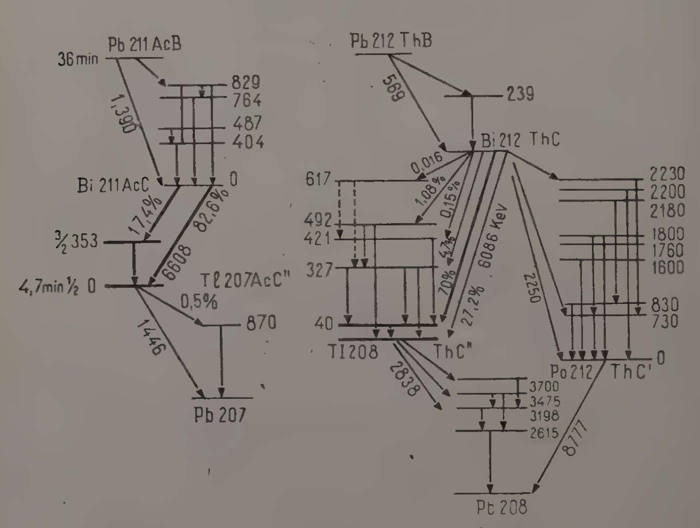
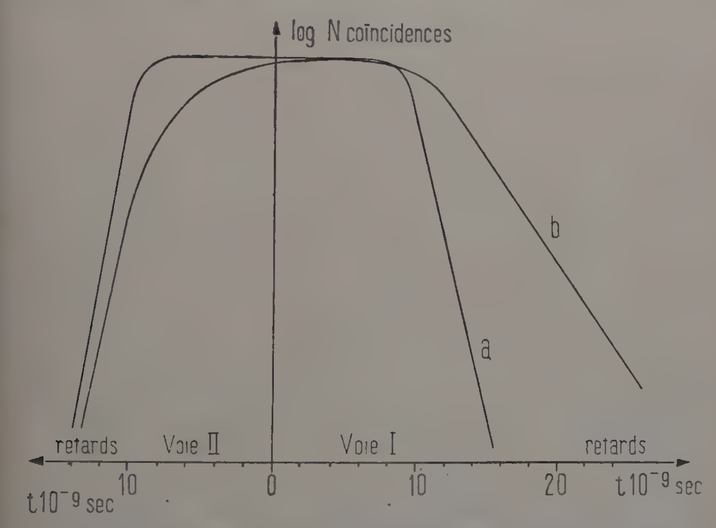


Fig. 29.

Sa période est commandée par celle du Pb 212 qui est de 10,6 h. Le schéma de désintégration (fig. 29) contient deux groupes d'α de 6,068 MeV et 8,777 MeV, des γ jusqu'à 2 MeV et des β jusqu'à 2,2 MeV. Nous allons séparer par discrimination la branche α de 6,08 MeV correspondant à la désintégration Bi 212, Tl 208. Dans cette branche α 27,2 p. 100 (Rosenblum) des α vont au niveau fondamental et 70 p. 100 au niveau de 40 keV du Tl 208. Donc 70 p. 100 des ouvertures du circuit de coïncidence correspondront à l'état excité de 40 keV. Le détecteur α très mince, est absolument insensible aux γ ; les électrons perdent suffisamment peu d'énergie dans le détecteur et sont facilement éliminés par discrimination ; les deux raies α de 6 et de 8,7 MeV (fig. 35) sont bien séparées. Le canal de la voie I est calé sur le sommet de la raie de 6 MeV ; on obtient ainsi un facteur de séparation supérieur à 99 (rapport du nombre de coups correspondant aux α de 6 MeV au nombre total de coups comptés). Pour éviter les corrections de décroissance

n a effectué les mesures en gardant constant le nombre de rayons α ans la voie I. Cette « horloge α » est d'autant plus précieuse que la ériode est plus courte ; elle a permis dans le cas du dépôt actif de actinium — 36 minutes — de simplifier beaucoup les calculs. Dans voie II, sur le spectre en coïncidence, on distingue facilement les aies L_1, L_2, L_3, M et N + o (fig. 32).

Les électrons de la raie L_1 de 24,5 keV sont difficiles à séparer complètement du bruit de fond du photomultiplicateur. Pour être sûr de ne erdre aucun de ces électrons, on fait des mesures en diminuant le seuil



g. 30. — Courbes de résolution (circuit très ouvert) obtenues avec le dispositif de la figure 20 pour les coïncidences : *a*) α/électrons de haute énergie (268 keV) ; *b*) α/électrons de basse énergie (24,5 keV).

discrimination progressivement jusqu'à ce que le taux de coïncince α/e_{L_1} reste constant ; on est ainsi assuré de compter tous les ectrons L_1 et *a fortiori* les électrons plus énergiques des coues L_2, L_3, etc. Malgré l'utilisation d'un amplificateur distribué dans voie II, il était à craindre que le temps de montée des impulsions soit l que l'on n'arrive pas à obtenir un rendement de coïncidence égal à 1. our en être sûr, on a tracé, dans des conditions identiques (fig. 30) courbes de résolution α/L_1 (24,5 keV), α/M_1 (36,1 keV) de la tranion de 40 keV du Tl 208 et α/K (268 keV) de la transition de 353 keV Tl 207 (dépôt actif de l'actinium). La forme des courbes de résolution 36 et α/258 keV (courbe *a*) nous indique que le rendement de coïnlence est égal à 1 (sommet des courbes rigoureusement plat). Il n'en pas de même pour la courbe de résolution α/L_1 (courbe *b*).

Dans le cas où le rendement de coïncidence n'est pas égal à 1, on peut soit calculer ce rendement au maximum de la courbe de résolution soit remarquer que les fluctuations du photomultiplicateur, de l'électronique et du temps d'apparition du premier photo-électron n'ont pour seul effet que d'étaler les courbes de résolution sans en change la surface (43). Cette surface étant une constante de l'ouverture du circuit, on peut la mesurer, les canaux des voies I et II étant fixé sur les raies correspondantes. On introduit d'ailleurs un autre facteu de correction, voire le rapport entre la partie de la raie prise dans l canal et la totalité de cette raie. Dans le cas présent, on voit sur la forme de la courbe (fig. 30) que, si le rendement n'est pas égal à 1, i n'en est certainement pas très éloigné (il s'en écarte au plus de 10 p. 100 le sommet étant relativement plat). On a donc décidé de calculer la perte de rendement au sommet, plutôt que de tracer les courbes de résolution en totalité.

La méthode de calcul indiquée d'une part dans une publication antérieure (15), de l'autre par M. Dick (*Thèse Paris* 1956) a déjà été appliquée dans des conditions expérimentales différentes à des coïncidence rayons X de 20 keV/rayons γ de 125 keV (43).

Calcul du rendement de coïncidence. — Dans le cas de deux détecteurs à scintillation liés à un circuit de coïncidence, l'ouverture du circuit est déclenchée par l'apparition des électrons correspondant au premier photo-électron. La probabilité, pour que le premier photo-électron apparaisse dans le premier détecteur est :

$$P = \frac{1}{\tau_1} e^{-\frac{t_1 - t_{n_1}}{\tau_1}}$$

où t est le retard introduit entre le détecteur et le système de coïncidence et τ_1 la vie moyenne d'apparition du premier photo-électron donnée par la formule de Post et Schiff (41) :

$$\tau_1 = \frac{\tau}{R}\left(1 + \frac{1}{R}\right)$$

(où τ = vie moyenne de scintillation ;
R = nombre total de photo-électrons).

Dans le second détecteur, on aura une formule analogue avec $\tau_2 \neq \tau$ car le nombre total de photo-électrons libérés dans un détecteur dépen de l'énergie perdue par le rayonnement dans celui-ci.

La probabilité d'avoir une coïncidence dans le circuit sera la somm de deux probabilités : d'une part, celle d'avoir dans la voie I un signa au temps t_1 suivi, dans un intervalle de temps $t_1 + \Delta t$, d'un signal dan la voie II ; d'autre part, celle d'avoir un signal au temps t_2 suivi d'u signal dans l'intervalle de temps $t_2 + \Delta t$ dans la voie I. L'intervall

e temps $(t, t + \Delta t)$ correspond à l'ouverture du circuit de coïncidence : est le temps de résolution.

Nous admettons ici qu'il n'y a pas de vie moyenne du niveau excité, u du moins que cette vie moyenne est inférieure à 10^{-9} seconde (dans cas contraire, il faudrait faire intervenir une vie moyenne τ_r). Si on rit que $t_n = t_{n1} - t_{n2}$, on obtient les différentes probabilités, en fonction du temps :

$$\left\{\begin{array}{ll} -\infty < t_n < -\Delta t & P(t_n, \Delta t) = \frac{\tau_1}{\tau_1 + \tau_2}\left(e^{-\frac{t_n + \Delta t}{\tau_1}} - e^{-\frac{t_n - \Delta t}{\tau_1}}\right) \\ -\Delta t < t_n < \Delta t & P(t_n, \Delta t) = 1 - \frac{\tau_1}{\tau_1 + \tau_2} e^{-\frac{t_n - \Delta t}{\tau_1}} - \frac{\tau_2}{\tau_1 + \tau_2} e^{-\frac{t_n + \Delta t}{\tau_2}} \\ \Delta t < t_n < +\infty & P(t_n, \Delta t) = \frac{\tau_1}{\tau_1 + \tau_2}\left(e^{\frac{-t_n + \Delta t}{\tau_2}} - e^{\frac{-t_n - \Delta t}{\tau_2}}\right) \end{array}\right.$$

Jusqu'ici nous n'avons tenu compte que des probabilités dans l'apparition du premier photo-électron. Il faut aussi introduire les fluctuations ns le temps de transit du paquet d'électrons dans le photomultiplicateur et les fluctuations dues à l'électronique. Ces dernières semblent gligeables, par rapport aux fluctuations du temps de transit, qui sont ur des photomultiplicateurs du type EMI 6262 travaillant à 800 volts, de l'ordre de 5.10^{-9} (nous verrons plus loin comment on évalue).

On admet que ces fluctuations peuvent être représentées par un rectangle de largeur Δtf. Il serait probablement plus juste de les représenter r une courbe de Gauss que par un rectangle, ce qui s'accorde déjà bien ec l'expérience et permet l'intégration des fonctions de composition-tégration qui serait impossible dans le cas d'une forme de Gauss.

La composition des fluctuations dans les deux voies, c'est-à-dire le oduit de composition de deux rectangles, est un triangle de largeur mi-hauteur égal à Δtf. Il est donc nécessaire d'effectuer le produit composition du triangle $T(tn, \Delta tf)$ avec les probabilités $P(t_n, \Delta t)$ ns les différents domaines d'intégration, c'est-à-dire calculer les intégales de la forme de :

$$P(t_n, \Delta t, \Delta t_f) = \int_{-\infty}^{+\infty} P(t_n, -t'_n \Delta t) T(t'_n, \Delta t_f) dt'_n.$$

obtient dans les différents domaines :

$$\left\{\begin{array}{ll} -\Delta t_f \leqslant t_n \leqslant 0 & P(t_n, \tau, \Delta t_f) = \frac{\tau}{\Delta t_f}\left(1 + \frac{t_n}{\Delta t_f}\right) + \frac{\tau^2}{\Delta t_f^2}\left(e^{\frac{-t_n - \Delta t_f}{\tau}} - 1\right) \\ 0 \leqslant t_n \leqslant \Delta t_f & P(t_n, \tau, \Delta t_f) = \frac{\tau}{\Delta t_f}\left(1 - \frac{t_n}{\Delta t_f}\right) + \frac{\tau^2}{\Delta t_f^2}\left(e^{-\frac{t_n + \Delta t_f}{\tau}} - 2e^{-\frac{t_n}{\tau}} + 1\right) \\ \Delta t_f \leqslant t_n \leqslant \infty & P(t_n, \tau, \Delta t_f) = \frac{4\tau^2}{\Delta t_f^2} \mathrm{sh}^2 \frac{\Delta t_f}{2\tau} e^{-\frac{t_n}{\tau}} \end{array}\right.$$

où τ est égal à τ_1 ou à τ_2 suivant que l'on compose les fluctuations dans la voie I ou dans la voie II. De plus, lorsqu'on additionnera ces fonctions, on tiendra compte des coefficients de normalisation calculés dans les formules (6).

Il reste à faire la convolution du triangle $T(t_n, \Delta tf)$ avec le rectangle représentant l'ouverture du circuit. On obtient si on décompose ce triangle en deux fonctions $+ 1$ de $-\Delta t$ à l'∞ et $- 1$ de Δt à l'∞, deux fois deux arcs inversés de parabole ayant leurs sommets à $\Delta t + \Delta t_f$ et $-\Delta t - \Delta t_f$ et $-\Delta t + \Delta t_f$ et pour équation :

$$\pm \frac{1}{2\Delta t_f^2} t_n^2 \quad \text{et} \quad \pm 1 - \frac{t_n^2}{2\Delta t_f^2} .$$

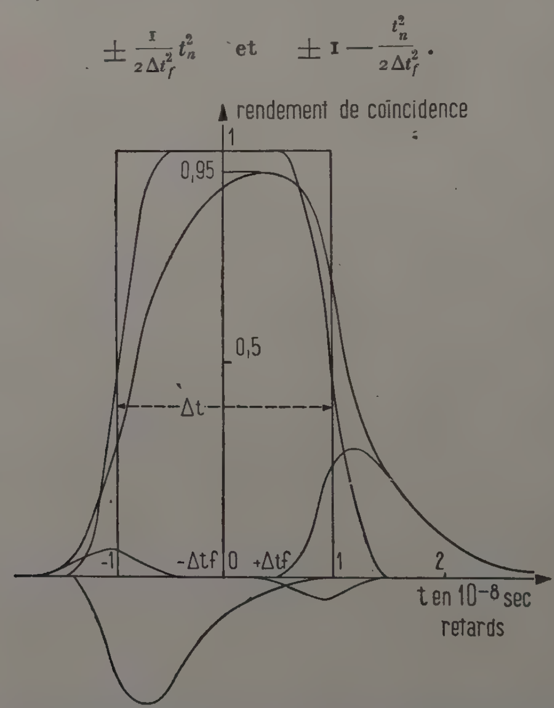


Fig. 31. — Composition des courbes (équations (7) dans le texte) pour des coïncidences α/électrons de 24,5 keV en vue de la détermination du rendement de coïncidence.

On recompose graphiquement ces courbes pour obtenir la courbe de résolution.

Nous devons encore évaluer les grandeurs $\tau_1 \tau_2 \Delta t_f$ et Δt. Δt est mesuré facilement en utilisant des détecteurs INa (Tl) et des rayonnements énergiques, par exemple les γ d'annihilation des β^+ du Na^{22}. Dans ce cas τ_1 et τ_2 sont négligeables et on mesure Δt et Δt_f. Sur la courbe de

résolution on a obtenu au cours de cette expérience les valeurs suivantes :

$$\Delta t_f = 5.10^{-9}$$
$$\Delta t = 10^{-8}.$$

On a pris d'autre part pour τ_1 et τ_2 les pentes des courbes de résolution, ce qui donne $\tau_1 = 4.10^{-9}$ pour le rayonnement de 24 keV et $\tau_2 = 1{,}5.10^{-9}$ pour les α de 6 MeV (voir courbe *a* et courbe *b*, fig. 30).

La composition graphique de ces courbes a été réalisée figure 31. On voit que le rendement au sommet est de l'ordre de 95 p. 100. On perd donc, en se plaçant au sommet de la courbe de résolution 5 p. 100 des coïncidences.

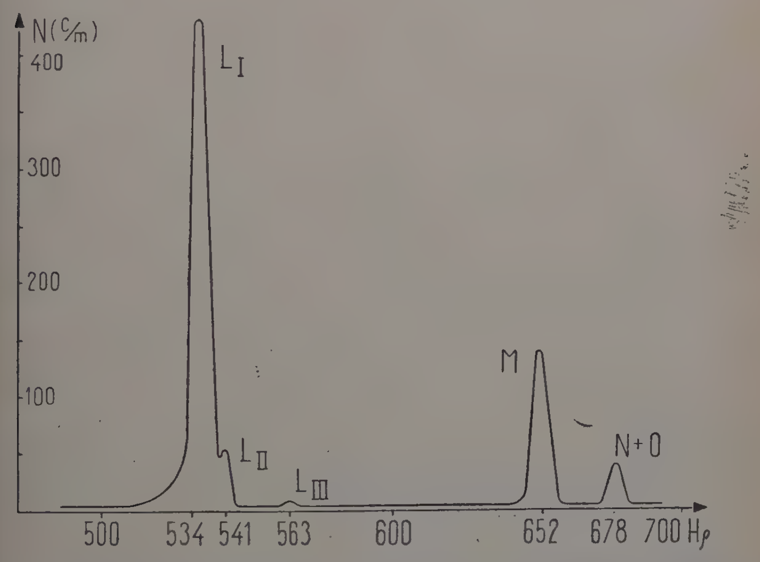


Fig. 32. — Transition Bi 212 → Tl 208. Spectre en coïncidence avec les α de 6,08 MeV des électrons de conversions de 40 keV du Tl 208. Le bruit de fond est de l'ordre de 1 coup/minute.

Résultats expérimentaux. — *a*) **Coïncidences α/électrons de conversion.** — Sur la figure 32 où est portée la courbe expérimentale des coïncidences α/électrons de conversion, on sépare facilement les raies L_1, L_2, L_3, M et N + O. Par rapport au spectre direct, le spectre en coïncidence est décalé vers les hautes énergies (fig. 33). Ce décalage est dû au fait que le noyau recule sous l'effet de l'émission du rayon α et est encore en mouvement lors de l'émission de l'électron. Comme l'angle entre l'émission α et l'émission de l'électron est à peu près de 145°, la composante de la vitesse des noyaux de recul, suivant la direction

d'émission, est assez importante et augmente l'énergie des électrons. Cet effet a été employé par J. Burde et al. (10) pour mesurer la période du niveau excité du Tl 208 (de l'ordre de 10^{-12} seconde) et M. Foucher et al. ont pu donner la forme théorique des raies de coïncidences ainsi obtenues (24).

Le résultat d'une série d'expériences a donné des nombres d'électrons L_1 différents entre eux de moins de 2 p. 100 ; en appliquant la formule :

$$\alpha_{L_1} = \frac{Ne_{L_1}}{N\Omega - (Ne_K + Ne_{L_1} + Ne_{L_{II}} + \ldots)}$$

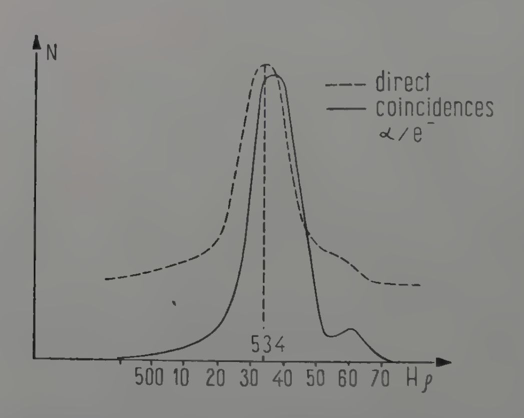


Fig. 33. — Transition Bi 212 → Tl 208 décalage de la raie de 24,5 keV vers les hautes énergies provenant de la sélection par coïncidence des électrons émis par des noyaux reculant dans le sens de l'émission.

on obtient :

$$\alpha_{L_1} = 12 \pm 3.$$

La méthode des coïncidences électrons de conversion/α est, dans ce cas moins précise que la méthode des coïncidences γ/α. En effet, le nombre de γ (petit, puisque le coefficient de conversion est supérieur à 10) est obtenu en faisant la différence de deux nombres élevés : le nombre d'états excités et le nombre total d'électrons émis par les différentes couches. La comparaison de ces deux méthodes conserve néanmoins tout son intérêt en temps que recoupement et comme étude de la méthode e^-/α dans un cas difficile. Nous verrons que pour la transition de 353 keV du Tl 207, la méthode e^-/α est au contraire la seule qui donne une précision suffisante.

b) **Coïncidences** α/γ — La mesure en coïncidence α/γ a été effectuée en utilisant comme détecteur α un mince disque de plastique et comme détecteur γ un cristal de INa (Tl) de 27 mm d'épaisseur et 34 mm de diamètre (fig. 34).

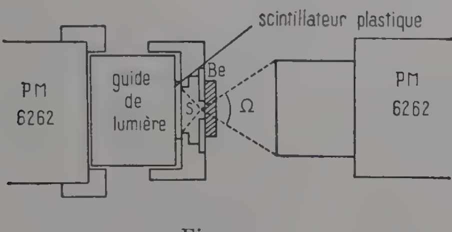


Fig. 34.

La raie γ, ainsi obtenue en coïncidence, est bien détachée et ne se superpose qu'à un très faible bruit de fond (fig. 35). Compte tenu du pic d'échappement (qu'on ne peut distinguer des rayonnements X_L) le coefficient de conversion est donné par :

$$\alpha_{L_1} = \frac{N_\alpha \times 0{,}70 - \dfrac{N_\gamma}{\Omega}\dfrac{L_1}{L_1 + L_{11} + L_{111} + M + N + \ldots}}{\dfrac{N_\gamma}{\Omega}}$$

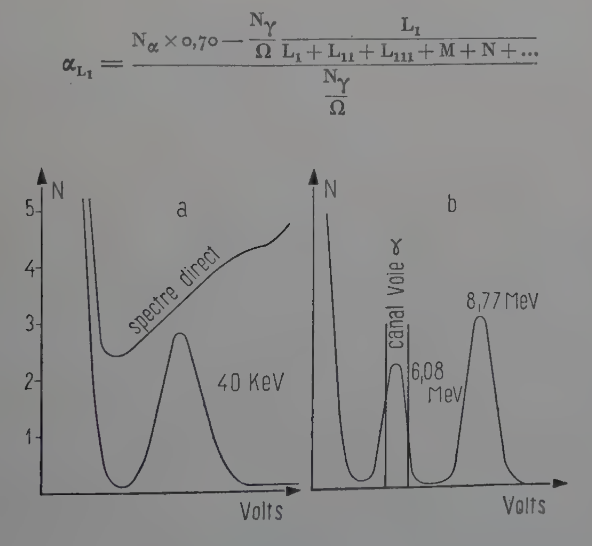


Fig. 35. — Transition Bi 212 → Tl 208.

a) La raie de 40 keV absolument invisible sur le spectre direct, est particulièrement en évidence sur le spectre en coïncidence avec les α de 6,08 MeV.

b) Spectre α sur détecteur plastique très mince du dépôt actif du thorium.

où :

$N\alpha$ est le nombre d'α comptés ;

0,70 le pourcentage de ces α qui arrive sur le niveau excité ;

Ω l'angle solide du détecteur en pour cent ;

$N\gamma$ le nombre de coïncidences γ compté, corrigé pour le pic d'échappement et l'absorption dans 4 mm de Be, placés entre la source et le détecteur ;

$$\frac{L_1}{L_1 + L_{11} + L_{111} + \ldots}$$

le rapport des électrons émis dans la couche L_1 à tous les électrons émis.

Le résultat de la mesure est :

$$\alpha_{L_1} = 14 \pm 1,5.$$

Le tableau IV rassemble les valeurs calculées des coefficients L_1, L_2, L_3, d'une part, sans tenir compte des effets de dimension nucléaire (A), d'autre part en en tenant compte (B) (46). Le coefficient dans la couche L_3 et les rapports $L_1/L_2/L_3$ dépendent peu des effets de dimension du noyau (Rose). Si, comme nous venons de le voir, ces rapports sont assez indépendants des effets nucléaires, ils sont par contre très sensibles à la nature du rayonnement.

La comparaison entre le calcul et l'expérience montre que la transition de 40 keV est M_1 pur ; l'excellent accord entre coefficient mesuré et coefficient calculé, sans tenir compte des effets dynamiques à l'intérieur du noyau, montre que ces effets sont ici très faibles.

Coefficients α_M et effet d'écran. — Puisque :

$$\alpha_{M_1} = \frac{M}{L_1} \alpha_{L_1}$$

on obtient pour le coefficient de conversion dans les couches M, une valeur de 2,8.

La valeur de la table de Rose, calculée sans tenir compte ni de l'effet d'écran, ni des dimensions nucléaires (assez faibles probablement dans le cas des couches M) est :

$$\alpha_M \ (Z = 81 \quad E = 40 \text{ keV}) = 10.$$

On voit que les effets d'écran sont considérables, puisque l'on trouve un facteur 3 entre α_M calculé et α_M mesuré.

Intensité de la raie A (L_1 du 40 keV) du dépot actif du thorium. — On a comparé l'intensité de cette raie à l'intensité de la raie F (148,1 keV). On trouve :

$$\frac{\text{Intensité raie A}}{\text{Intensité raie F}} = 0,72$$

Tableau IV

$E_\gamma = 40$ keV

Multi-polarité	αL_1 A	αL_1 B	αL_2 A	αL_2 B	αL_3 A	αL_1 expérimental	calculé L_1	calculé L_2	calculé L_3	expérimental L_1	expérimental L_2	expérimental L_3
E_1	2,6 (— 1)	2,8 (— 1)	2,05 (— 1)	1,98 (— 1)	2,3 (— 1)		100	71	50			
E_2	2,5 (0)	3,2 (0)	1,1 (2)	1,5 (2)	1,25 (2)		100	4 700	3 900			
M_1	2,15 (1)	1,45 (1)	1,85 (0)	1,35 (0)	1,5 (— 1)	1,4 (1)	100	9,3	1,03	100	11	1,7
M_2	8,4 (2)	7,4 (2)	5,3 (1)	5,3 (1)	3,7 (2)		100	7,2	50			

A sans tenir compte des dimensions nucléaires.
B en tenant compte des dimensions nucléaires.

Tableau V

$E_\gamma = 353$ keV

Multi-polarité	αK A	αK B	αL A	αL B	K/L	K/L expérimental	αK expérimental	αL expérimental
E_1	1,7 (— 2)	1,6 (— 2)	2,3 (— 3)	2,6 (— 3)	6,15			
E_2	4,8 (— 2)	4,4 (— 2)	2,02 (— 2)	2,0 (— 2)	1,76			
M_1	3,05 (— 1)	2,1 (— 1)	4,6 (— 2)	3,5 (— 2)	6	6	2,0 (— 1)	3,3 (— 2)
M_2	6,9 (— 1)	6,7 (— 1)	1,32 (— 1)	1,7 (— 1)	4,2			

(Rose) A sans tenir compte des dimensions nucléaires.
B en tenant compte des dimensions nucléaires.
(—) exposant de 10.

rapport qui, comme l'indiquent K. Siegbahn et T. R. Gerholm (49), est très supérieur au rapport 6/200 indiqué par Surugue (55) (56) et un peu inférieur à celui donné par Flammersfeld (22).

Comparaison avec les résultats antérieurs. — La mesure du coefficient α_L n'a été faite avec précision que par Weal (60) qui, par une méthode α/γ, utilisant un scintillateur INa(Tl) pour les γ et un compteur proportionnel pour les α, trouve :

$$\alpha_L = 15{,}7 \pm 1{,}6$$

et en tenant compte de $L_1/L_2/L_3 = 100/11/1{,}7$ $\alpha_{L_1} = 13{,}9 \pm 1{,}4$ les mesures plus anciennes les plus sûres étaient celles de Kinsey (31) (32) qui, utilisant les données de Flammersfeld (22) donnait :

$$\alpha_L = 3{,}6.$$

Dépôt actif de l'actinium. — Etude de la transition de 353 keV du Tl 207. — 1) Par les coïncidences α/électrons de conversion. — Le dépôt actif de l'actinium comprend trois radio-éléments en filiation (fig. 29).

AcB →	AcC →	AcC″ →	Pb 207 stable
36 minutes	2,16 min	4,7 sec	
Pb 211	Bi 211	Tl 207	Pb 207
(129-82)	(128-83)	(126-81)	(125-82)

Les sources sont préparées comme les sources de thorium B par dépôt sur une feuille d'aluminium de 1 μ. La période de ce dépôt actif est commandée par celle du Pb 211 (AcB) qui est de 36 minutes, ce qui limite la durée des mesures et exige des circuits parfaitement stables.

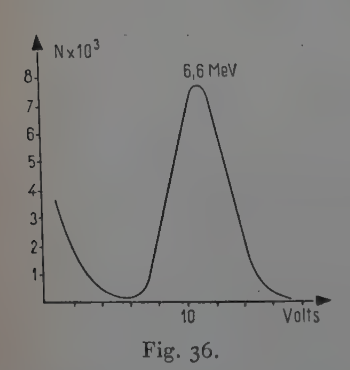


Fig. 36.

A titre d'exemple, dans une expérience type, la voie α compte 35 000 coups/seconde au début de la mesure et seulement 2 000 à la fin.

L'énergie des électrons étant élevée (raie K à 267,5 keV), l'amplificateur distribué devient inutile et le rendement de coïncidence, une fois le circuit convenablement calé, est égal à 1 (fig. 30). On n'a qu'une seule raie α de 6,6 MeV (fig. 36) que l'on sépare aisément des spectres β et γ du Pb 211 (β de 1,390 et 0,560 MeV et γ de 400 et 800 keV) et du spectre β de 1,440 MeV du Tl 207. Le spectre en coïncidence montre les

raies K, L et M (fig. 37). La raie M, difficilement visible sur le spectre direct, est, en coïncidence, bien séparée du bruit de fond. Nous avons porté sur le tableau V les valeurs mesurées et les coefficients de conversion K et L pour les transitions E_1, E_2, M_1, M_2 calculés d'une part avec (B) et d'autre part sans (A) effet de dimension nucléaire.

On voit que la valeur α_K est égale — à la précision des mesures près —

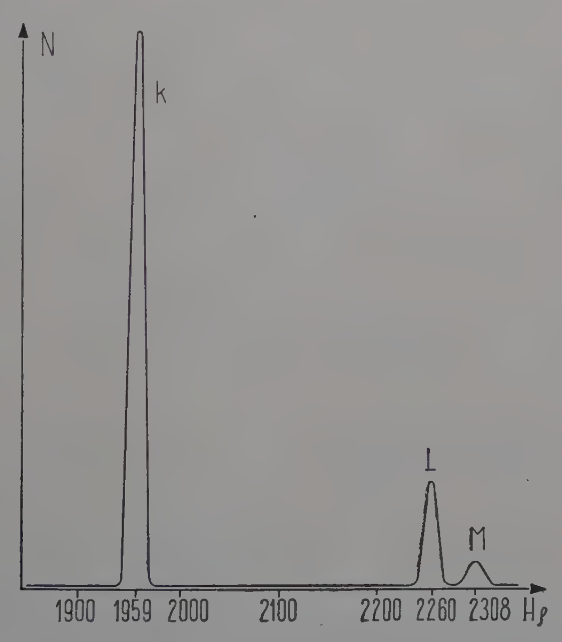


Fig. 37. — Transition Bi 211 → Tl 207 spectre des raies de conversion K, L, M, du γ de 353 keV obtenu en coïncidence avec les α. Le comptage au sommet de la raie K est de l'ordre de 300 coups/minute, le bruit de fond est de l'ordre de 1 coup/minute.

à la valeur calculée pour une transition M_1, avec effet de dimension nucléaire. Il en est de même pour α_L.

α_K mesurée $= 0{,}20 \pm 0{,}01$ α_K calculée $= 0{,}21$
α_L mesurée $= 0{,}033 \pm 0{,}005$ α_L calculée $= 0{,}035$.

Comme pour la transition de 40 keV du Tl 208, nous nous trouvons devant une transition M_1, dont le nombre de neutrons est magique (126) et le nombre de protons diffère de 1 unité de la couche fermée la plus proche (81).

Le noyau étant très peu déformé, l'effet de la structure nucléaire doit être très faible. Cette supposition se vérifie parfaitement, les mesures étant cohérentes avec les valeurs calculées sans tenir compte de la structure nucléaire.

Comme pour le Tl 208, le coefficient α_M mesuré est trois fois plus petit que le coefficient α_M calculé par Rose (46) sans tenir compte de l'effet d'écran :

$$\alpha_M \text{ mesurée} = 0{,}0087 \qquad \alpha_M \text{ calculée} = 0{,}026.$$

On peut donc indiquer que pour les transitions M_1 et pour $Z = 81$, les effets d'écran et de dimension nucléaire divisent par 3 les coefficients

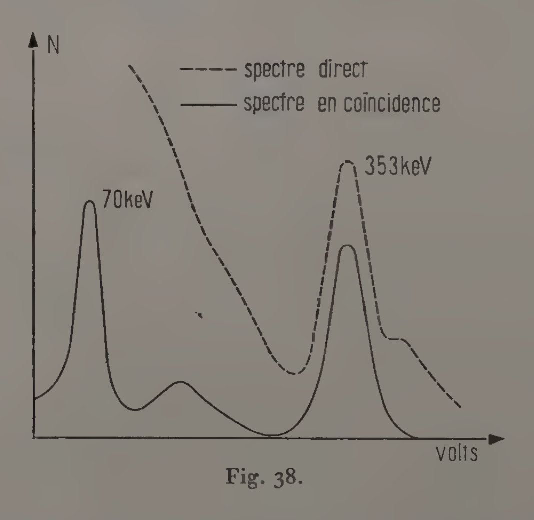


Fig. 38.

calculés par Rose. L'effet de dimension du noyau étant probablement faible dans la couche M, seul l'effet d'écran explique que les valeurs calculées soient trois fois plus grandes que les valeurs expérimentales.

2) Par les coincidences α/γ et α/X. — On a employé le même dispositif que pour le Tl 208 (fig. 34). Les β sont arrêtés dans un écran de 3 mm de Be. L'énergie des rayons X étant assez élevée (70 keV) on a pu utiliser un circuit lent-rapide qui, avec un retard convenable dans la voie α ($1{,}2 . 10^{-8}$ seconde), donne un rendement en coïncidence de 1 pour les X et pour le rayonnement de 353 keV. On sépare aisément les X et leur pic d'échappement des Compton du 353 keV (fig. 38 et 39). Si N_x et N_γ sont connus avec une précision de l'ordre de 2 p. 100, il n'en est pas de même du rendement ρ du cristal qui comprend deux parties : le rendement total du cristal ρ_1 et le rapport pic photoélectrique sur spectre total ρ_2.

On a pris pour ces deux valeurs celles données par Bell (3), mais on

ne les connaît certainement pas à mieux de 10 p. 100 près. Toutes corrections faites, on trouve :

$$\alpha_K = 0{,}23 \pm 0{,}06.$$

La précision est tout juste suffisante pour permettre d'affirmer qu'il s'agit bien d'un M_1, mais insuffisante pour mettre en évidence de façon certaine l'effet des dimensions du noyau sur le coefficient de conversion.

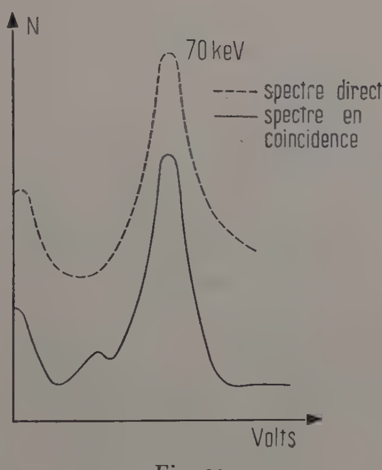


Fig. 39.

Comparaison avec les résultats antérieurs. — La meilleure mesure du coefficient α_K du 353 keV du Tl 207 est celle de P. Falk-Vairant, J. Teillac et C. Victor (18) (19) qui, par une méthode de coïncidence α/e^- utilisant des compteurs Geiger, donnaient :

$$\alpha_K = 0{,}18 \pm 0{,}03$$

et un rapport K/L de 5,5. La transition était considérée par ces auteurs comme $M_1 + E_2$ et la précision était juste insuffisante pour montrer que cette transition était M_1 pur (à l'époque, les calculs de Sliv n'étaient pas encore faits et ceux de Rose n'étaient pas encore répandus).

Il est regrettable que cet effet des dimensions nucléaires sur les coefficients de conversion ait échappé aux expérimentateurs et que, même depuis les calculs de L. A. Sliv (51) (52) (53) les vérifications soient si longues à venir. Ce retard de l'expérience provient du fait que non seulement la mesure est difficile, mais qu'elle implique, pour une confrontation fructueuse avec la théorie, la connaissance de la nature du rayonnement. Pour une transition γ donnée, on doit donc mesurer

à la fois au moins deux des grandeurs suivantes : le coefficient de conversion dans la couche K ou dans la couche L, le rapport K/L, les rapports $L_1/L_2/L_3$, la corrélation angulaire si elle est possible. Il est rare que l'on puisse mesurer pour une même transition deux de ces valeurs de façon précise. Néanmoins, dans les cas où cela est possible, comme nous l'avons montré dans les expériences sur les transitions M_1 de 40 keV du Tl 208 (α_{L_1} et le rapport $L_1/L_2/L_3$) et de 353 keV du Tl 207 (α_K et K/L), on met très nettement en évidence l'effet des dimensions nucléaires.

D'autres auteurs ont donné des mesures assez précises des coefficients de conversion de transition $\gamma(M_1$ ou $M_1 + E_2)$. Les résultats semblent aussi indiquer un effet des dimensions nucléaires sur la valeur des coefficients de conversion (36) (39) (40) (59).

Malgré les complications introduites par les nouvelles corrections, la mesure des coefficients de conversion reste une méthode de choix pour la détermination de la nature des transitions électromagnétiques. Et si cette méthode, en incorporant les effets de dimension nucléaire et les effets dynamiques, a perdu sa belle simplicité d'autrefois, cette complexité est pour nous une voie d'accès qui nous permet de pénétrer plus avant dans la connaissance du noyau.

BIBLIOGRAPHIE

(1) R. A. Allen et al. — *Proc. Phys. Soc.*, 1955, A **68**, Pt 8, 681.
(2) P. Avignon. — *C. R. Acad. Sci.*, 1955, **240**, 176.
(3) P. R. Bell. — *Beta and Gamma ray Spectroscopy*. Amsterdam, 1955.
(4) D. Bes et H. Bosch. — *C. R. Acad. Sci.*, 1955, **240**, 294.
(5) L. C. Biedenharm et M. E. Rose. — *Rev. Mod. Phys.*, 1953, **25**, 729.
(6) A. Bisi et al. — *Nuov. Cim.*, 1957, **6**, 299.
(7) A. Bisi et al. — *Nucl. Phys.*, 1956, **1**, 593.
(8) S. K. Bhattacherjee et al. — *Nucl. Phys.*, 1957, **4**, 44.
(9) R. Bouchez, P. Hubert, N. Perrin et M. Sakaï. — *J. Phys. Radium*, 1953, **14**, 29.
(10) J. Burde et S. G. Cohen. — *Phys. Rev.*, 1956, **104**, 1093.
(11) E. H. Burhop. — *The Auger effect*. Cambridge, 1952.
(12) E. L. Church et J. Weneser. — *Phys. Rev.*, 1956, **104**, 1382.
(13) C. M. Davisson. — *Beta and Gamma ray Spectroscopy*. Amsterdam, 1955.
(14) L. Dick, R. Foucher, N. Perrin et H. Vartapétian. — *C. R. Acad. Sci.*, 1955, **240**, 1335.
(15) L. Dick, R. Foucher, N. Perrin et H. Vartapétian. — *C. R. Acad. Sci.*, 1956, **242**, 1180.
(16) L. Dick, R. Foucher, N. Perrin et H. Vartapétian. — *J. Phys. Radium*, 1956, **17**, 583.

(17) L. Dick. — *Thèse Paris*, 1956.
(18) P. Falk-Vairant, J. Teillac et C. Victor. — *J. Phys. Radium*, 1952, **13**, 313.
(19) P. Falk-Vairant. — *Thèse Paris*, 1954.
(20) P. J. Farmer. — *Phys. Rev.*, 1955, **99**, 659.
(21) E. Fermi et al. — *Proc. Royal Soc.*, 1935, **149**, 522.
(22) Flammersfeld. — *Z. Phys.*, 1939, **114**, 227.
(23) R. Foucher, L. Dick, N. Perrin et H. Vartapétian. — *J. Phys. Radium*, 1957, **18**, 54 A.
(24) R. Foucher et H. Vartapétian. — *C. R. Acad. Sci.*, 1958, **246**, 1031.
(25) H. Frauenfelder. — *Beta and Gamma ray Spectroscopy*. Amsterdam, 1955.
(26) N. Goldberg. — *Bull. Am. Phys. Soc.*, 1957, **2**, 231.
(27) L. Grodzin. — *Bull. Am. Phys. Soc.*, 1956, **1**, 163.
(28) L. Grodzin et H. Motz. — *Phys. Rev.*, 1956, **102**, 761.
(29) C. W. Johnstone. — *Nucleonics*, 1953, **11**, 36.
(30) H. Kendall et L. Grodzin. — *Bull. Am. Phys. Soc.*, 1956, **1**, 164.
(31) B. B. Kinsey. — *Phys. Rev.*, **72**, 526.
(32) B. B. Kinsey. — *Canad. J. Res.*, 1948, A **26**, 426.
(33) D. B. Kochendorfer et D. J. Farmer. — *Bull. Am. Phys. Soc.*, 10 juillet 1954.
(34) L. Marques. — *Phys. Rev.*, 1954, **95**, 67.
(35) F. K. McGowan. — *Phys. Rev.*, 1954, **93**, 163.
(36) F. K. McGowan et P. H. Stelson. — *Phys. Rev.*, 1956, **103**, 1133.
(37) O. Minakawa. — *Sci. Pop. Inst. Phys. Chem. Res.*, 1944, **42**, 1168.
(38) O. Nathan et M. A. Waggoner. — *Nucl. Phys.*, 1956-1957, **2**, 548.
(39) K. O. Nielsen, O. B. Nielsen et M. A. Waggoner. — *Nucl. Phys.*, 1956, **2**, 476.
(40) C. Nordling et al. — *Nucl. Phys.*, 1956, **1**, 326.
(41) S. Ofer. — *Nucl. Phys.*, 1957, **4**, 477.
(42) N. Perrin. — *J. Phys. Radium*, 1953, **14**, 273.
(43) N. Perrin, L. Dick, R. Foucher et H. Vartapétian. — *J. Phys. Radium*, 1956, **17**, 539.
(44) R. F. Post et L. I. Schiff. — *Phys. Rev.*, 1950, **80**, 1113.
(45) M. E. Rose. — *Beta and Gamma ray Spectroscopy*. K. Siegbahn, Amsterdam, 1955.
(46) M. E. Rose. — *Int. Conv. Coef. North Holland*, 1958.
(47) A. W. Schardt. — *Bull. Am. Phys. Soc.*, 1956, **1**.
(48) R. Sherr et R. H. Miller. — *Phys. Rev.*, 1954, **93**, 1076.
(49) K. Siegbahn et T. R. Gerholm. — *Beta and Gamma ray Spectroscopy*. Amsterdam, 1955.
(50) R. E. Slattery, D. C. Lu et M. K. Wiedenbeck. — *Phys. Rev.*, 1954, **96**, 465.
(51) L. A. Sliv. — *Zh. Eksper. Teor. Fiz.*, 1951, **21**, 770.
(52) L. A. Sliv. — *Table de Coefficients de Conversion.*
(53) L. A. Sliv et M. A. Listengarten. — *Zh. Eksper. Teor. Fiz.*, 1952, **22**, 29.
(54) A. W. Sunyar. — *Phys. Rev.*, 1955, **98**, 653.
(55) J. Surugue. — *An. Phys.*, 1937, **8**, 484.
(56) J. Surugue. — *J. Phys. Radium*, 1938, **9**, 438.

(57) G. M. Temmer et N. P. Heydenbeerger. — *Phys. Rev.*, 1956, **104**, 968.
(58) H. Vartapétian. — *Thèse Paris*, 1957.
(59) A. H. Wapstra et G. J. Nijgh. — *Nucl. Phys.*, 1956, **1**, 245.
(60) J. W. Weal. — *Proc. Phys. Soc.*, 1955, **68**, n° 1, 35.
(61) Yasukazu Yoshizawa. — *Nucl. Phys.*, 1958, **5**, 122.

Enfin, tant du point de vue référence que du point de vue schéma de niveau, nous avons constamment utilisé l'excellente table de B. S. Dzhelepov et L. K. Peter, *Acad. Nauk U.S.S.R.* Sremi raspoda radioaktionir isotopov, Moscou, 1957.

Imprimé avec les *Annales de Physique*. *Le Gérant :* G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1960, 1er TRIMESTRE, N° D'ORDRE 3380, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 4035. — 2-1960.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ADSORPTION DES ACIDES ET DES ALCOOLS SATURÉS A CHAINE DROITE [1]

Par Lina GUASTALLA

Le présent travail a pour objet l'étude de l'adsorption des acides et des alcools saturés à chaîne droite à la surface libre de leurs solutions et à l'interface paraffine-solution, et l'extension de l'étude de l'adsorption au prélèvement sur la paraffine d'une couche d'acide myristique déposée à la surface libre de l'eau.

I. **Adsorption à la surface libre.** — Les mesures de tension superficielle (faites par la méthode de Wilhelmy) extrapolées *aux dilutions extrêmes* pour sept termes de la série des acides (de C_2 à C_{12}) et sept termes de la série des alcools (de C_3 à C_{10}), avec une précision de 0,1 dyne/cm, ont donné pour le coefficient de Traube C_T la valeur 2,65-2,7, au lieu de 3, valeur admise depuis Traube, correspondant à une énergie d'émersion par chaînon CH_2 : $\Delta W = 390 \pm 5 \cdot 10^{-16}$ erg. Le travail d'immersion ΔW d'un chaînon CH_2 est indépendant du groupe actif de la molécule. Le travail total d'immersion W des molécules de même longueur de chaîne dans les deux séries est identique. Pour les couches d'adsorption de *densité quelconque*, il existe un coefficient C'_T analogue à C_T, sensiblement constant :

$$C'_T > C_T ;$$
$$C'_{T_{ac.}} > C'_{T_{alc.}}$$

(1) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences physiques et soutenue le 17 juin 1955 devant la Commission d'examen.

II. **Adsorption à la surface de la paraffine.** — *Technique.* — On a déterminé les tensions d'adhésion τ de la paraffine vis-à-vis de l'eau et vis-à-vis des solutions par une méthode nouvelle qui fournit *directement le travail de mouillage et de démouillage du solide.* La méthode consiste à mesurer la force qui s'exerce verticalement sur une lame du solide lors de son immersion et lors de son émersion. Le travail de démouillage $\tau\varpi dh$ d'une surface de lame, de hauteur dh, de périmètre ϖ, est égal au travail fdh d'une force constante f fourni pour le déplacement dh de la lame :

$$\tau\varpi dh = fdh \quad \text{d'où} \quad \tau = \frac{f}{\varpi}.$$

En fait, le travail de démouillage est plus grand que le travail de mouillage changé de signe ; la différence des deux grandeurs caractérise l'hystérésis de mouillage (liée à la rugosité).

Adsorption des acides et des alcools. — Les courbes $p_i - c$ établies, de même qu'à la surface libre pour la série des acides de C_2 à C_{12}, pour la série des alcools de C_3 à C_{10}, ont des caractéristiques analogues à celles des courbes $p - c$ des termes à chaîne courte. Pour les premiers termes, il existe un coefficient de Traube C_{T_i} différent pour les deux séries : de valeur 3,8 pour les acides, correspondant à $\Delta W = 530.10^{-16}$ erg, de valeur 3,2 pour les alcools, correspondant à $\Delta W = 460.10^{-16}$ erg ; pour les termes supérieurs, C_{T_i} a la même valeur pour les deux séries, valeur qui est sensiblement celle du coefficient de Traube de la surface libre. Les isothermes calculées montrent qu'entre les molécules adsorbées des acides il y a de faibles répulsions et que la couche adsorbée des alcools est à peu près idéale.

III. **Prélèvement de l'acide C_{14} sur la paraffine.** — On a traité le problème de la pression superficielle de l'acide C_{14} et celui du prélèvement de cet acide sur la paraffine comme des problèmes d'adsorption, en s'appuyant sur la considération d'une zone de solution sous-jacente à la couche étalée de concentration inconnue $c_{a/\lambda}$ en équilibre de Gibbs avec elle (théorie de Mme Ter-Minassian), et sur l'hypothèse que la couche prélevée sur la paraffine est aussi en équilibre de Gibbs avec cette zone sous-jacente. La courbe $p_i - c_{a/\lambda}$ se classe à la suite des courbes $p_i - c$ établies pour les acides solubles. L'hypothèse suivant laquelle le prélèvement peut être considéré comme une adsorption est vérifiée par l'accord satisfaisant entre les valeurs des taux de prélèvement mesurés directement et les valeurs obtenues à partir des courbes calculées $p - c_{a/\lambda}$, $p_i - c_{a/\lambda}$. L'isotherme $p_i\sigma_i$ montre qu'il existe des attractions entre les molécules d'acide de la couche adsorbée sur la paraffine.

CHAPITRE PREMIER

Généralités sur la tension superficielle et la tension d'adhésion.

On sait que la tension superficielle γ d'un liquide est l'augmentation d'énergie libre de ce liquide liée à l'accroissement unitaire de l'aire de sa surface libre.

La tension d'adhésion τ entre un solide et un liquide, dont il sera question dans le présent travail, est l'augmentation d'énergie libre d'un système solide-liquide liée à une diminution unitaire de l'aire de son interface, la surface libre du liquide restant invariable.

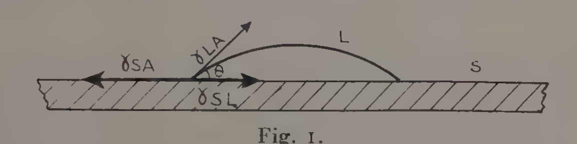


Fig. 1.

Le problème de la tension d'adhésion est en général présenté de la façon suivante : on considère une goutte de liquide, déposée sur un solide et formant sur sa surface une lentille plus ou moins aplatie (fig. 1). Soit, en un point de l'intersection de la goutte et du solide le plan tangent à la goutte et θ, l'angle que fait ce plan avec la portion du plan de la surface solide située sous la goutte. On admet (depuis Young (39)) que le bord de la goutte est en équilibre sous l'action de la tension superficielle solide-air γ_{SA}, de la tension interfaciale solide-liquide γ_{SL} et de la projection de la tension superficielle du liquide $\gamma_{LA} \cos \theta$ sur le plan du solide ; et l'on écrit :

$$\gamma_{SA} - \gamma_{SL} = \gamma_{LA} \cos \theta.$$

La tension superficielle d'un solide γ_{SA}, la tension interfaciale solide-liquide γ_{SL} sont des grandeurs généralement dépourvues de sens physique. En conséquence, le sens physique de la grandeur $\gamma_{LA} \cos \theta$ (que Freundlich (10) appelle « tension d'adhésion ») n'apparaît pas si on la définit comme on vient de le faire.

Nous montrerons le sens physique de la tension d'adhésion τ en établissant que le travail de démouillage isotherme et réversible qu'il faut fournir à l'unité de surface d'un solide imparfaitement mouillable, l'aire libre liquide restant inchangée, a pour expression $\gamma_{LA} \cos \theta$, ce travail pouvant être positif ou négatif.

La plupart des chercheurs qui ont étudié ces questions ont mesuré θ et, connaissant γ, ont déterminé indirectement la tension d'adhésion ; c'est même ce qu'ont fait Fowkes et Harkins (9), quoiqu'ils aient eu constamment en vue les variations de l'énergie libre du système.

En ce qui nous concerne, nous sommes partis d'un tout autre principe pour la mesure de τ : nous avons mesuré la force capable de produire un travail élémentaire fdh compensant la variation élémentaire d'énergie libre τds, liée au démouillage de l'aire ds d'une lame solide imparfaitement mouillable.

Tension superficielle. Principe de la mesure de la tension superficielle par la méthode de la lame mouillable. — Le principe de cette mesure (détermination de la tension superficielle par la mesure d'une force agissant verticalement) est dû à Wilhelmy (38) et à Lord Rayleigh (33).

Du verre très propre nettoyé au mélange sulfochromique, du platine dépoli passé à la flamme sont recouverts, quand on les sort de l'eau, d'une gaine continue d'eau ; ces corps sont dits mouillables par l'eau. Accrochons une lame de platine rectangulaire, de périmètre ϖ, d'épaisseur négligeable, par un fil fin, à un appareil qui permette d'équilibrer, par une force d'origine mécanique par exemple, la force qui agit sur la lame quand on la descend dans l'eau ou quand on l'en remonte.

Immergeons d'abord complètement la lame, puis remontons-la, lentement, hors de l'eau, pour que le travail se fasse dans des conditions isothermes et réversibles.

1re phase. — A partir du moment où l'arête horizontale supérieure de la lame atteint la surface de l'eau, à mesure que l'on remonte la lame, celle-ci soulève de plus en plus la surface ; il se forme un ménisque de plus en plus haut s'appuyant sur l'arête de la lame et dont l'angle α avec le plan vertical [1] devient de plus en plus aigu : la lame est soumise à une force verticale, dirigée de haut en bas, force qui croît quand α décroît, de valeur $\varpi\gamma \cos \alpha$ [2] (le sens de haut en bas est pris comme sens positif de cette force).

2e phase. — A un moment de l'ascension, pour une hauteur h (3,8 mm à 20° C pour l'eau pure) l'angle α devient nul, le ménisque se

(1) L'angle α est, le long de la ligne d'appui du ménisque sur l'arête supérieure de la lame, l'angle que fait le plan tangent au ménisque avec le plan vertical de la lame.

(2) En toute rigueur, cette force est un peu différente de $\varpi\gamma \cos \alpha$ à cause des déformations du ménisque aux extrémités de la lame. La relation est pratiquement valable pour des lames dont la longueur de l'arête est très grande par rapport à la dimension des régions de déformation.

raccorde tangentiellement à la lame (fig. 2) ; la force qui agit sur la lame est $\varpi\gamma$; soit f cette force. A partir de cette hauteur h, quelle que soit la hauteur à laquelle on élève la lame, l'angle reste égal à zéro, la force reste égale à f ; on élève au-dessus de la ligne sur laquelle le raccordement se fait tangentiellement une surface de lame mouillée de plus en plus grande : l'expérimentateur ne travaille plus contre les forces hydrostatiques, il travaille contre la tension superficielle à augmenter la surface libre de l'eau sur la lame.

Quand on remonte la lame de dh, la surface libre de l'eau sur la lame est agrandie de $ds = \varpi dh$; l'augmentation de l'énergie libre du système est $\varpi\gamma dh$ (d'après la définition de γ) ; pour la compenser, l'expérimentateur doit fournir le travail mécanique fdh :

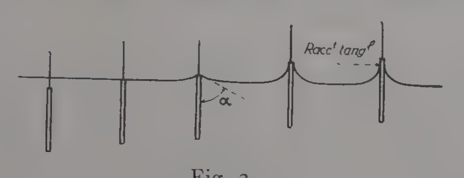


Fig. 2.

$$\varpi\gamma dh = fdh ;$$

la mesure de f donne la valeur de γ :

$$\gamma = \frac{f}{\varpi} .$$

Le passage de la force correspondant au travail de déformation du ménisque (1re phase) à la force correspondant au travail d'étirement de la surface plane du liquide sur la lame (2e phase) est continu.

La tension superficielle se mesure en ergs/cm², ou — ce qui revient au même — en dynes/cm.

Tension d'adhésion. Principe de la mesure de la tension d'adhésion par la méthode de la lame (13) (15) (16). — Analysons les phases : *a*) du travail d'émersion hors de l'eau d'une lame de plexiglas ; *b*) du travail d'immersion dans l'eau d'une lame paraffinée.

a) Remontons lentement (pour être dans des conditions aussi voisines que possible d'un travail isotherme et réversible), hors de l'eau dans laquelle elle est plongée, une lame imparfaitement mouillable de plexiglas, rectangulaire, de périmètre ϖ, d'épaisseur négligeable.

Nous sommes amenés, comme dans le cas d'une lame mouillable, à considérer deux phases.

1re phase. — Le début de la remontée est analogue à celui de la lame de platine : le travail fourni par l'expérimentateur est employé à déformer le ménisque et à soulever l'eau sous le ménisque. Mais à partir d'une hauteur h', l'angle α que fait le ménisque sur la lame cesse de décroître, se fixe à la valeur θ (fig. 3) ; la force $\varpi\gamma \cos \alpha$ qui agit sur la lame cesse de croître, se fixe à la valeur constante $f' = \varpi\gamma \cos \theta$.

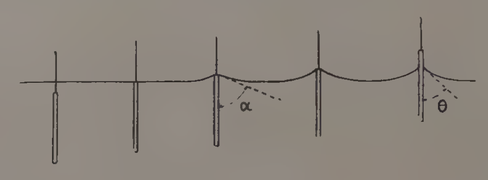


Fig. 3.

2e phase. — Quand on continue la remontée au-dessus de la hauteur h', la lame traverse le ménisque et sort, sèche en apparence, à travers le ménisque ; à partir du moment où la lame a traversé le ménisque, celui-ci ne se déforme plus ; l'expérimentateur ne travaille ni contre les forces hydrostatiques, ni contre la tension superficielle, il travaille à démouiller la lame. Puisque la force f' que fournit l'expérimentateur est constante, on peut définir un travail de démouillage, le travail de démouillage de l'unité de surface du solide ; c'est ce travail unitaire que nous appellerons, de façon abrégée, travail de démouillage du solide.

Élevons la lame de dh, la surface démouillée de la lame est $ds = \varpi dh$, l'augmentation d'énergie libre correspondant à ce démouillage est $\tau\varpi dh$, que l'expérimentateur compense en fournissant le travail $f'dh$:

$$\tau\varpi dh = f'dh.$$

La mesure de f' donne la valeur de τ :

$$\tau = \frac{f'}{\varpi}.$$

Le passage de la force variable correspondant au travail de déformation du ménisque à la force constante correspondant au travail de démouillage se fait d'une façon discontinue.

Au point où l'on passe d'un processus à l'autre, la force exercée sur la lame peut être considérée (1er processus) comme égale à $\varpi\gamma \cos \theta$, ou (2e processus) comme égale à $\varpi\tau$; *on en déduit l'égalité fondamentale :*

$$\tau = \gamma \cos \theta.$$

b) Prenons une lame recouverte de paraffine (la paraffine est dite hydrophobe), convenablement lestée, de périmètre ϖ, d'épaisseur négligeable, et descendons-la dans l'eau.

1re phase. — La lame creuse la surface libre dès que son arête inférieure entre en contact avec l'eau : il se forme un ménisque de plus en plus profond, s'appuyant sur l'arête, et dont l'angle au sommet α devient de plus en plus obtus à mesure que l'on descend la lame ; la force négative $+ \varpi\gamma \cos \alpha$ qui agit sur la lame augmente avec l'angle α. A partir d'une profondeur h'' l'angle du ménisque se fixe à une valeur θ (fig. 4), la force se fixe à la valeur $+ \varpi\gamma \cos \theta \left(\theta > \frac{\pi}{2}\right)$; soit f'' cette force ; elle restera constante quelle que soit la profondeur à laquelle pénètre la lame.

Fig. 4.

2e phase. — Quand on continue de descendre la lame, la lame traverse le ménisque, entre dans l'eau et s'enfonce ; à partir du moment où la lame traverse le ménisque l'expérimentateur ne travaille plus qu'à mouiller une surface de plus en plus grande de lame. La force fournie par l'expérimentateur étant constante, on peut définir un travail de mouillage $- \tau = - \frac{f''}{\varpi}$; nous définirons plutôt, comme dans le cas précédent, le travail de signe opposé, le travail de démouillage τ, que l'expérimentateur reçoit quand il remonte la lame. Les considérations sont les mêmes pour la remontée de la lame de paraffine que pour la remontée de la lame de plexiglas.

Le travail de démouillage ou « tension d'adhésion » est : $\tau = \frac{f''}{\varpi}$.

Dans cette analyse, nous avons raisonné comme s'il s'agissait d'une opération isotherme et réversible ; pratiquement, comme on le verra, les conditions de réversibilité ne sont pas parfaitement remplies ; il y a hystérésis de mouillage.

Ces deux exemples montrent les deux types de surfaces imparfaitement mouillables : le type plexiglas (angle de raccordement aigu, $\tau > 0$), le type paraffine (angle de raccordement obtus, $\tau < 0$).

Représentation graphique. — La courbe représentant la force verticale $f = \varpi\gamma \cos \alpha$ mesurée dans la remontée de la lame de platine, en fonction de la hauteur de son arête supérieure au-dessus du niveau de l'eau, à partir de l'affleurement jusqu'au-delà de la position du raccordement tangentiel, est sensiblement la courbe de traction de l'eau ; elle

est continue (la courbe de traction rigoureuse serait celle que l'on établirait avec une lame de très grande dimension horizontale).

Considérons la courbe de traction de l'eau construite par Matalon (30) (fig. 5) ; l'ordonnée h du palier de A donne la valeur de la tension superficielle de l'eau ($\varpi = 1$). Comparons à cette courbe celle que l'on trace en faisant émerger une lame de plexiglas (courbe représentant la force verticale par unité de périmètre, supposée établie à l'aide d'une lame de très grande dimension horizontale) ; la partie ascendante OA′ de la courbe $f(h) = \gamma \cos \alpha$ coïncide avec un arc de la courbe de traction précédente, la cassure en A′ correspond à la discontinuité entre le pro-

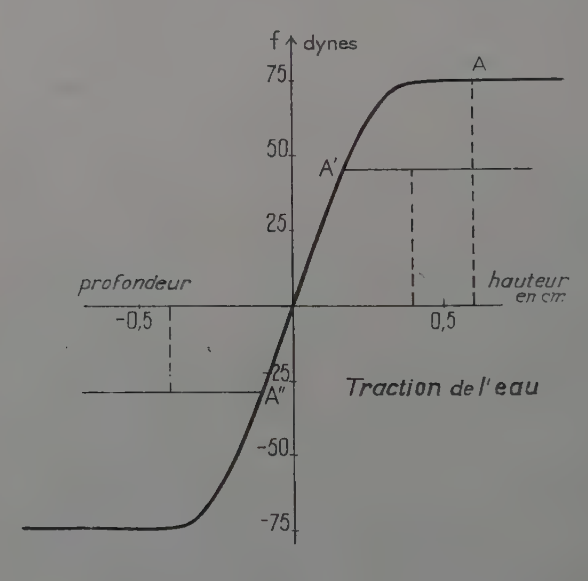


Fig. 5.

cessus de traction et le processus de démouillage, l'ordonnée h' du palier de A′ donne la valeur de la tension d'adhésion eau-plexiglas.

Traçons de même la courbe $f = \gamma \cos \alpha$ en fonction de la profondeur de l'arête inférieure de la lame de paraffine au-dessous de la surface libre de l'eau. Si l'on opère une rotation de 180° la portion descendante de la courbe OA″ coïncide avec un arc de la courbe ascendante OA′ ; la cassure en A″ montre la discontinuité des deux processus ; l'ordonnée h'' du palier de A″ donne la valeur de la tension d'adhésion eau-paraffine.

Si la lame était idéalement hydrophobe ($\theta = 180°$) la mesure de la tension superficielle de l'eau serait donnée par l'ordonnée de OA″ changée de signe.

Lorsqu'on fait émerger d'un liquide une lame parfaitement mouillable, puis lorsqu'on l'immerge à nouveau, les courbes représentant les forces à la montée et à la descente en fonction de la position de la lame par rapport à la surface sont superposables : il n'y a pas d'hystérésis.

On voit que la tension superficielle du liquide correspond à la valeur maximum de la force de traction que peut exercer la surface du liquide sur la gaine liquide recouvrant la lame parfaitement mouillable, que la tension d'adhésion est, de même, la valeur maximum de la force de traction ou d'expulsion que peut exercer la surface du liquide sur la surface de la lame imparfaitement mouillable (*l'analogie n'est que formelle*, mais elle permet l'emploi de méthodes de mesures assez analogues).

Remarques. — L'énergie libre de démouillage ne peut être mesurée par la méthode de la lame que si $\gamma < \tau < \gamma$. Dans le cas de certaines surfaces solides, quartz, verre très propre, vis-à-vis de l'eau, ou encore dans le cas de surfaces ayant une forte rugosité, le travail de démouillage serait supérieur à γ ; la lame ne se démouille pas, cette méthode n'est pas utilisable (13).

Le travail de cohésion W_c d'un liquide est le travail qu'il faut fournir dans des conditions isothermes et réversibles à une colonne d'un centimètre carré de section droite de ce liquide pour former deux surfaces libres : $W_c = 2\gamma$.

Le travail d'adhésion W_a entre un solide et un liquide est le travail qu'il faut dépenser, dans des conditions isothermes et réversibles, pour créer à partir de 1 cm² d'interface solide-liquide 1 cm² de surface solide sèche et 1 cm² de surface liquide ; il est égal au travail de démouillage augmenté de la tension superficielle :

$$W_a = \tau + \gamma = \gamma(1 + \cos\theta).$$

γ dépend de la cohésion du liquide, τ dépend de la cohésion du liquide et de l'adhésion du liquide au solide ; l'angle θ est déterminé par ces propriétés. W_a étant toujours positif, on voit que τ est positif si $W_a > \gamma$ (eau-plexiglas), que τ est négatif si $W_a < \gamma$ (eau-paraffine).

Dans le cas où la surface du solide adsorbe des molécules de la vapeur en équilibre avec le liquide ou conserve en sortant du liquide des molécules adsorbées à sa surface, il faut considérer un travail supplémentaire de démouillage π_e correspondant au passage dans le liquide des molécules adsorbées sur le solide. Le travail de démouillage est alors $\tau + \pi_e$ et le travail d'adhésion devient :

$$W_a = \tau + \gamma + \pi_e = \gamma(1 + \cos\theta) + \pi_e.$$

La formule $W_a = \tau + \gamma + \pi_e$ est due à Harkins et à ses collaborateurs (26) ; avant eux, Bangham et Razouk (3) avaient attiré l'atten-

tion sur la possibilité de la présence sur la surface du solide de molécules adsorbées à partir de la vapeur du liquide.

L'expression du travail d'adhésion entre deux liquides (relation de Dupré) (8) $W_a = \gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_{12}$ n'est pas généralisable au cas du travail d'adhésion entre un solide et un liquide. On ne peut appliquer à une surface solide la notion de tension superficielle définie pour une surface liquide ; le travail qu'il faut fournir à un liquide pour accroître sa surface correspond à un travail de rupture des liaisons des molécules qui quittent l'intérieur du liquide pour venir se placer en surface. Mais on peut mesurer le travail qu'il faut fournir pour « remplacer » une surface solide-air par un interface solide-liquide (ou vice versa) : c'est le travail qu'il faut fournir pour mouiller ou démouiller la surface solide.

CHAPITRE II

Techniques expérimentales.

A) **Mesure de la tension superficielle.** — Tout dispositif permettant d'accroître la surface libre d'un liquide et de mesurer le travail effectué pour cet accroissement doit permettre de mesurer la tension superficielle.

Certaines méthodes, souvent employées pour la mesure de la tension superficielle (méthodes des gouttes, méthode du tube capillaire, méthodes d'arrachement), sont inadéquates à la mesure des tensions superficielles de solutions très diluées pour lesquelles les équilibres sont longs à s'établir : la méthode des gouttes, parce qu'on ne peut ralentir suffisamment le rythme de la tombée des gouttes ; la méthode du tube capillaire, à cause de l'appauvrissement de la solution dû à l'adsorption sur les parois du tube ; et la méthode d'arrachement, parce qu'elle a le défaut de perturber l'équilibre du système au moment où se fait la mesure. La méthode de choix pour ces mesures est la méthode de la *lame mouillable*, seule méthode qui permette de suivre commodément une adsorption lente, jusqu'à son équilibre.

Méthode de la lame mouillable. — Comme nous l'avons vu, on mesure la force verticale constante à laquelle est soumise une lame partiellement immergée, quand la déformation de la surface est devenue constante ; c'est donc une méthode statique : la force permet d'évaluer le travail qu'il faut fournir d'une façon isotherme et réversible pour augmenter de 1 cm² la surface libre de la gaine liquide qui recouvre la lame, c'est-à-dire la tension superficielle du liquide.

Les tensiomètres à lame sont des balances ; on mesure directement une force d'origine mécanique ou électromagnétique qui équilibre la force d'origine capillaire qui s'exerce sur la lame.

La méthode de la lame a été employée pour la première fois par Wilhelmy (38) en 1863, puis par Lord Rayleigh (33) en 1890, par Frumkin en 1925 (11), par Harkins et Anderson en 1937 (25), par Dervichian (4).

Un point délicat est la détermination ou l'élimination de la poussée d'Archimède. Dans le tensiomètre de Dognon-Abribat (6), la poussée d'Archimède est éliminée automatiquement : la base de la lame au moment de la mesure est alignée sur le plan de la surface liquide.

La balance dont je me suis servie est une balance de torsion. Un fil d'acier de 0,2 à 0,3 mm de diamètre est tendu sur un bâti rectangulaire (fig. 6) ; sur ce fil en son milieu est serré un équipage qui porte un miroir de galvanomètre, un amortisseur à huile et une petite tige horizontale de 2 ou 3 cm, à l'extrémité de laquelle est attaché le fil de soie auquel est suspendue la lame. Le fil de torsion est fixé par une extrémité dans une tête de torsion qui commande ses translations (pour la modification de sa tension) et ses rotations (pour le réglage du zéro de la balance). Le miroir de galvanomètre est éclairé par un projecteur : on reçoit le spot sur une échelle translucide placée sur le côté de l'appareil. Le bras de levier mécanique a environ 2 à 3 cm, le « bras de levier optique », 4 à 6 m.

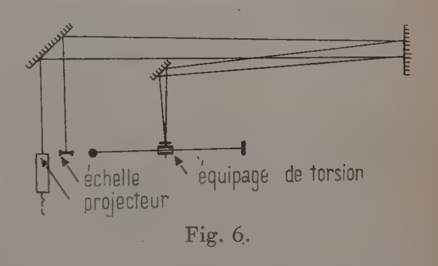


Fig. 6.

Les balances peuvent être de deux types : c'est soit la balance tout entière qui se déplace entraînant avec elle l'échelle graduée, soit la plate-forme sur laquelle est posée la cuve contenant le liquide qui peut effectuer des translations verticales. La lame mouillable était celle du tensiomètre Dognon et Abribat, en platine dépoli, de 2 cm de longueur, 0,1 mm d'épaisseur environ, 5 mm de hauteur.

Méthode de sensibilité moyenne. — Pour ces mesures (déviation du spot : 0,8 mm par milligramme environ), on opère de la manière suivante. La pesée de la lame mouillée, essorée dans l'air, donne une première position du spot ; la pesée de la lame immergée, son arête inférieure ramenée à vue aussi proche que possible de la surface, donne une deuxième position du spot ; l'appareil ayant été étalonné, la différence des positions du spot mesure la force ; la tension superficielle s'obtient en divisant cette force par le périmètre de la lame.

Erreurs. — Les erreurs de lecture peuvent représenter au total 0,5 mm sur l'échelle, ce qui correspond à 0,17 dyne/cm environ.

L'erreur sur le périmètre de la lame (les tranches sont géométriquement mal définies) peut être évaluée à 1/10 de millimètre, ce qui, sur une lame de 4 cm de périphérie représente une erreur de 1/400 ; l'erreur correspondante sur la tension superficielle de l'eau pure peut être de l'ordre de 0,2 dyne/cm.

L'alignement de la lame à vue peut amener un écart de 0,1 mm sur la position de l'arête inférieure de la lame par rapport au niveau de la surface liquide. La poussée d'Archimède correspondant à cet écart pour la lame utilisée est :

$$0{,}01 \times 2 \times 0{,}01 = 2 . 10^{-4}\ \mathrm{g} = 0{,}2\ \mathrm{mg}$$

ce qui correspond à 0,05 dyne/cm.

L'erreur totale serait inférieure à 0,5 dyne/cm. L'expérience montre que, pour des liquides *purs*, cette évaluation est un peu pessimiste. L'étude des solutions à adsorption très lente peut amener des erreurs supplémentaires, liées, non à la méthode de mesure, mais aux impuretés.

Méthode de grande sensibilité. — J'ai employé, pour mesurer les pressions superficielles très faibles des films d'adsorption très dilués d'acides et d'alcools à longue chaîne (cf. chap. V) une technique dont la précision atteint largement 0,1 dyne/cm.

Les caractéristiques de l'appareil étaient les suivantes : le fil de torsion, de 0,1 mm de section, était long de 25 cm ; le chemin optique entre le miroir de galvanomètre fixé à l'équipage de torsion et l'échelle translucide sur laquelle on reçoit le spot était de 2,50 m. La déviation du spot était de l'ordre de 12 mm par milligramme, soit de près de 5 cm par dyne/cm pour la lame utilisée.

On étalonne l'appareil avec *la lame partiellement immergée dans l'eau pure* (4) (22) (25) de façon à incorporer la poussée d'Archimède à l'étalonnage (pour ce faire, on accroche la lame à l'appareil, ainsi que des cavaliers ; on immerge la lame dans l'eau pure, on la fait émerger d'au moins 4 mm de façon à assurer le raccordement tangentiel du ménisque ; la tige doit être alors sensiblement horizontale ; on note la position du spot et ses positions successives lorsqu'on retire l'un après l'autre les cavaliers sans toucher à la lame).

Il serait alors impossible de faire en lecture directe des mesures absolues de tension superficielle (le spot sortirait de l'échelle). Pour mesurer une *faible pression superficielle* on compare la force verticale à laquelle la lame est soumise dans l'eau pure et dans la solution en équilibre d'adsorption. La distance entre la surface liquide et le corps de la balance ne doit pas varier lors des deux mesures, sans quoi la poussée d'Archimède résultant de l'immersion de la lame serait différente pour les deux opérations.

Une butée limite vers le haut le déplacement de la tige de l'équipage quand la lame sort du liquide, dans une position très proche de la position qu'elle occupe au cours d'une mesure ; on peut ainsi retrouver le contact, d'une mesure à l'autre, à 1/100 de millimètre près.

Les températures de l'eau et de la solution sont mesurées avec un thermomètre au 1/10 de degré ; s'il y a un écart de température, on calcule la valeur de la tension superficielle de l'eau à la température de la solution.

Erreurs. — La technique indiquée élimine pratiquement l'erreur due à la poussée d'Archimède. L'erreur sur le périmètre de la lame (2 p. 100) n'affecte ici que les *pressions superficielles* (1 ou 2 dynes/cm maximum) ; elle est donc également négligeable. Comme il s'agit de mesures comparatives, il n'y a pas lieu de « peser » la lame hors du liquide ; on supprime les difficultés liées à l'entraînement éventuel d'un bourrelet d'eau, ou à l'évaporation de l'humidité de la lame.

Les lectures sur l'échelle graduée se font à 0,5 mm près ; pour les deux lectures, l'erreur totale représente moins de 0,02 dyne/cm. La variation de la tension superficielle de l'eau avec la température est d'environ 0,17 dyne/cm par degré : la lecture du thermomètre dans l'eau et dans la solution peut amener une erreur inférieure à 0,04 dyne/cm. On voit que l'erreur totale sur la *pression superficielle* est inférieure à 0,06 dyne/cm. Du fait de diverses difficultés expérimentales, la reproductibilité des mesures est sans doute un peu moins bonne ; elle est de l'ordre du 1/10 de dyne/cm.

B) **Mesure de la tension d'adhésion**. — Nous avons vu que la tension d'adhésion entre un solide et un liquide se définissait comme le travail de démouillage de l'unité de surface de ce solide ; nous avons vu que l'on pouvait mesurer le travail de démouillage et le travail de mouillage d'une surface solide par la mesure de la force constante agissant sur une lame de ce solide partiellement plongée dans le liquide, de la même manière que l'on mesure avec une lame parfaitement mouillable le travail correspondant à la tension superficielle d'un liquide ; ce travail s'exprime aussi en ergs par centimètre carré ou en dynes par centimètre.

Cette méthode qui n'avait encore jamais été utilisée pour la mesure de grandeurs caractéristiques du mouillage offre les mêmes avantages techniques que la méthode de la lame mouillable.

C'est à l'*angle de raccordement* que se sont intéressés la plupart des chercheurs. Les mesures de l'angle de raccordement entre le solide et le liquide étaient faites directement sur des gouttes déposées sur le solide ou sur des bulles placées au-dessous de sa surface ; ou indirectement par la méthode de l'ascension capillaire dans un tube imparfaitement mouillable ; ou encore en orientant ou en déplaçant par rapport au liquide une surface cylindrique ou plane recouverte du solide, de

façon à amener le raccordement de la surface liquide à la surface solide à être sans déformation (méthode du cylindre tournant, Ablett (1); méthode de la plaque inclinée, Adam et Jessop (2)).

La méthode du cylindre tournant (par la rotation du cylindre dans les deux sens), la méthode de la lame inclinée (par le déplacement et l'orientation de la plaque) et la méthode d'ascension capillaire ont permis la détermination de deux angles bien définis correspondant au mouillage et au démouillage de la surface solide ; par la méthode de la goutte, on mesure les angles d'avancée et de retrait en ajoutant ou en enlevant du liquide.

Tensiomètre de mouillage (15) (20). — Le tensiomètre utilisé pour l'étude de la tension d'adhésion paraffine-eau et paraffine-solution est en tous points semblable à celui, décrit plus haut (fig. 6), utilisé pour la mesure de la tension superficielle : des repères sur la tête de commande d'une vis sans fin permettent de mesurer les déplacements de la surface du liquide par rapport au corps de la balance. Le fil employé était un « la » de mandoline (section 0,3 mm environ) ; les lames paraffinées (1 cm de largeur, 3 cm de hauteur, 0,01 cm d'épaisseur) qui ont servi à ces premières mesures étaient préparées simplement en plongeant dans de la paraffine fondue au bain-marie des lames de clinquant.

Tensiomètre à deux fils (17). — J'ai été amenée à utiliser un tensiomètre à deux fils pour faire des mesures simultanées de tensions superficielles de solutions et de tensions d'adhésion de ces solutions au contact de la paraffine (fig. 7).

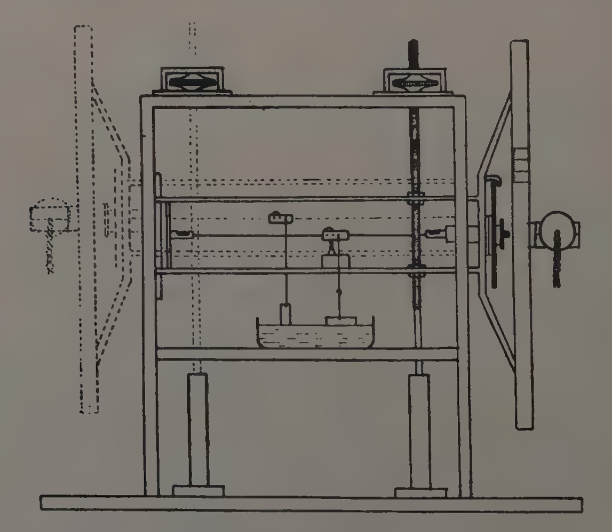


Fig. 7.

Les deux balances sont jumelées : elles peuvent subir des translations verticales indépendantes, dans des plans parallèles très voisins (les translations sont commandées, soit par des écrous moletés placés à la partie supérieure de l'appareil, soit par des manivelles latérales) ; chacune est solidaire d'une échelle graduée et d'un fil qui sert d'index : à l'une est suspendue la lame destinée à la mesure de la tension superficielle, à l'autre, la lame paraffinée ; la cuve contenant le liquide est fixe.

Les faisceaux lumineux issus des deux projecteurs qui éclairent les deux miroirs de galvanomètre fixés aux balances, sont suffisamment larges pour que chaque index puisse effectuer les translations correspondant aux mesures sans sortir du faisceau.

Description d'une mesure de tension d'adhésion eau-paraffine. Courbe représentative. Travail de mouillage, travail de démouillage, cycle d'hystérésis. — La mesure consiste à immerger la lame par déplacements successifs, puis à la faire émerger, tout en notant la force verticale à laquelle elle est soumise. La courbe représentant la force en fonction de la profondeur de la lame permet la détermination des deux tensions d'adhésion.

Soit une lame de périmètre ϖ recouverte de paraffine fondue au bain-marie.

On étalonne la balance : une sensibilité correspondant à un déplacement du spot de 1,5 mm/mg est suffisante étant donnée l'imprécision liée aux irrégularités de la surface de la paraffine.

Le zéro des forces est donné par la position du spot quand la lame est dans l'air.

On ne tient pas compte du petit déplacement du spot, lié au travail d'adhésion au moment du contact de la base de la lame avec le liquide, dû au fait des irrégularités de la base de la lame ou à l'imperfection de son horizontalité.

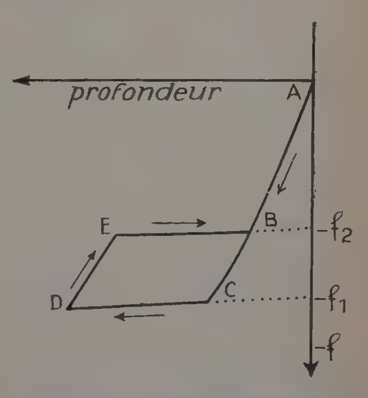


Fig. 8. — Cycle d'hystérésis de mouillage paraffine-eau.

Descendons la lame (fig. 8) ; la force qui agit sur la lame commence par croître, la lame creuse le ménisque : le travail croissant fourni pendant cette première partie de la descente est employé, comme nous l'avons vu, contre la tension superficielle et contre les forces de gravitation. Après une descente de 1,3 mm environ, le ménisque a atteint sa profondeur maximum ; cette première phase du phénomène est représentée par la portion AC de la courbe.

Continuons la descente de la lame : le mouillage d'aires égales demande un même travail : la force est constante. La portion de courbe relative à cette phase est le palier CD. L'inclinaison du palier (13) tient à la poussée d'Archimède qui s'ajoute à la force agissant sur la lame. Pour avoir la valeur exacte de cette force, on prolonge le palier incliné jusqu'à l'axe des ordonnées (14) : le point d'intersection correspond au point de profondeur nulle de la lame. Soit f_1 la valeur ainsi obtenue. Le travail fourni pour le mouillage de l'unité de surface est :

$$-\tau_e = -\gamma \cos \theta_1 = -\frac{f_1}{\varpi}$$

La « tension » ainsi mesurée est dans l'exemple choisi de 35 ergs/cm² environ ; disons tout de suite que les tensions dépendent essentiellement de l'état de surface de la lame.

Remontons la lame ; elle ne se démouille pas immédiatement : au cours des premiers dixièmes de millimètre, la force décroît ; le travail que l'on recevra au démouillage sera inférieur au travail que l'on a fourni au mouillage : la portion de courbe correspondante est DE.

Continuons la remontée : la force se fixe à une valeur f_2, la lame sort maintenant sèche du ménisque : la force restera constante pendant tout le démouillage jusqu'à ce que l'arête inférieure de la lame ait atteint la base du ménisque. La portion de courbe correspondant à cette phase est le palier EB : pour avoir la valeur de f_2, on prolonge le palier jusqu'à l'axe des ordonnées.

Le travail reçu pour le démouillage par unité de surface est :

$$\tau_s = \gamma \cos \theta_2 = \frac{f_2}{\varpi} ;$$

cette valeur a été trouvée voisine de — 20 ergs/cm².

On mesure donc deux tensions d'adhésion : la tension d'entrée, correspondant au travail fourni pour le mouillage ; la tension de sortie, correspondant au travail reçu pour le démouillage ; les deux paliers ne coïncident pas.

La différence entre la valeur du travail de démouillage et celle du travail de mouillage changé de signe mesure l'*hystérésis de mouillage* :

$$\Delta\tau = \tau_s - \tau_e = \gamma(\cos \theta_2 - \cos \theta_1)$$

l'hystérésis sera étudiée dans le chapitre suivant.

Continuons encore la remontée de la lame. Quand son arête inférieure a atteint la base du ménisque, la force recommence à décroître, elle décroît suivant la même loi que la loi de sa croissance pendant la première partie de sa descente ; cette phase correspond au travail de transformation du ménisque en surface horizontale ; la portion de courbe BA correspondante coïncide avec AB.

CHAPITRE III

Mouillage de la paraffine par l'eau. Hystérésis de mouillage (16) (18).

Comme il a été montré, le mouillage et le démouillage de la paraffine par l'eau ne se présentent pas comme un phénomène réversible. C'est pourquoi j'ai essayé avant toutes choses de réduire l'hystérésis de mouillage.

L'hystérésis de mouillage dans le cas présent ne tient pas à une modification physique ou à une modification chimique de la surface : plusieurs cycles de mouillage faits successivement sont pratiquement identiques.

Quelques observations m'ont amenée à chercher dans la rugosité de la surface, comme l'avait fait Adam, la cause de l'hystérésis. La ligne de raccordement de l'eau sur une lame enduite de paraffine fondue au bain-marie, examinée à la loupe, apparaît comme une ligne brisée ; les brisures sont d'autant plus marquées que la surface est moins polie. Le déplacement de la ligne de raccordement au cours d'une immersion ou d'une émersion lente et régulière se fait par saccades. De légers chocs donnés pendant la descente et la remontée de la lame provoquent des déplacements du spot du tensiomètre, déplacements qui l'amènent à des positions intermédiaires entre les positions extrêmes.

J'ai pu systématiquement obtenir des surfaces polies par recuit de la paraffine à l'étuve et refroidissement lent ; la paraffine ainsi recuite ne laisse en fondant qu'une couche mince présentant un poli spéculaire. Les lames de paraffine fondue qui avaient, avant recuit, un cycle d'hystérésis d'une quinzaine de dynes par centimètre avaient, après recuit, un cycle d'environ 6 dynes/cm, exceptionnellement un cycle inférieur à 5 dynes/cm.

Pour étudier le rôle des aspérités, j'ai réalisé des surfaces présentant des irrégularités artificielles en frappant normalement la surface avec une brosse très fine.

Le tableau ci-dessous donne quelques ordres de grandeur :

	τ_e ergs/cm²	τ_s ergs/cm²	$\Delta\tau$ ergs/cm²
Paraffine polie (par recuit)	— 30,5	— 25	5,5
Paraffine ordinaire (fondue au bain-marie).	— 38	— 23	15
Paraffine rugueuse (frappée à la brosse).	— 51	— 16	35

Les cycles faits avec des lames de paraffine fondue au bain-marie encadrent les cycles faits avec ces mêmes lames dont la paraffine a été recuite ; l'écart entre les tensions d'adhésion d'entrée est plus grand que l'écart entre les tensions d'adhésion de sortie.

Les cycles faits avec des lames de paraffine rugueuse encadrent ceux faits avec ces mêmes lames dont la paraffine a été fondue au bain-marie ; l'écart entre les tensions d'entrée est, dans ce cas aussi, plus grand que l'écart entre les tensions de sortie.

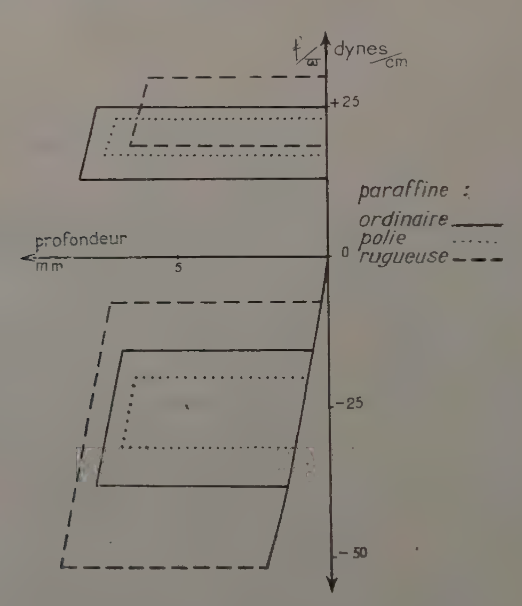


Fig. 9. — Cycles d'hystérésis de mouillage paraffine-eau, paraffine-mouillant.

Action des mouillants sur l'hystérésis. — Les mouillants réduisent les cycles d'hystérésis ; la réduction est d'autant plus grande relativement que le cycle est plus ample avec l'eau.

La figure 9 représente trois séries d'expériences faites avec des lames de paraffine rugueuse, des lames de paraffine fondue ordinaire et des lames de paraffine polie, dans l'eau et dans des solutions micellaires de Nekal (isobutylnaphtalène sulfonate de sodium). Les cycles sont modifiés de la même manière par l'état de la surface dans l'eau et dans les mouillants.

Nous retrouverons les propriétés des mouillants, déplacements des cycles vers les valeurs positives, diminutions des cycles, en étudiant les tensions d'adhésion dans les solutions d'acides et d'alcools gras ; mais elles seront moins marquées que dans les solutions de Nekal.

Origine de l'hystérésis [1]. — Il faut rendre responsables de l'hystérésis les accrochages de l'eau par les irrégularités de surface. Examinons dans un cas simple les conditions dans lesquelles se font le travail de mouillage et le travail de démouillage d'une surface accidentée.

Supposons que nous puissions suivre les déplacements de la ligne de raccordement du ménisque sur la lame.

Choisissons sur la surface une tranche verticale dont le profil rectiligne est coupé par un creux ABC en forme de V couché, très petit par rapport au ménisque ; au-dessous de A, au-dessus de C, la surface est idéalement polie. Supposons que l'angle de raccordement soit de l'ordre de 100°, les angles en A et en C, de l'ordre de 120° (fig. 10). Le travail de démouillage — ou de mouillage — du solide, s'il était réversible (d'après la définition, p. 137) aurait pour valeur $\gamma \cos \theta$.

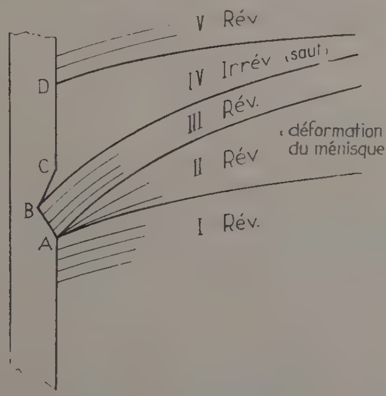


Fig. 10. — Hystérésis : positions successives du ménisque dans le déplacement d'une lame rugueuse.

Descendons la lame. Sur la portion polie jusqu'en A, la ligne de raccordement se déplace d'un mouvement continu ; quand le ménisque est arrivé en A, l'angle de son plan tangent avec le plan AB est $< \theta$, le ménisque se fixe en A et se creuse jusqu'à ce que, ayant reçu l'énergie suffisante, l'angle soit égal à θ ; la valeur θ atteinte, la lame descendra à travers le ménisque, le mouillage de AB se fera ; quand le ménisque sera en B, l'angle de son plan tangent avec BC étant $> \theta$, le ménisque montera *brusquement* sur BC et dépassera le point C ; il dépensera irréversiblement dans ce saut la différence entre le travail qui lui a été fourni en A et pendant le mouillage de AB et le travail qu'il lui aurait fallu pour effectuer le mouillage de AB dans des conditions isothermes.

[1] **Nous avons dès 1948 lié l'hystérésis à des sauts irréversibles d'énergie (16).**

On peut décomposer l'émersion de la lame d'une façon assez analogue.

C'est à la dissipation de l'énergie en chaleur dans des sauts irréversibles, tels que ceux que le ménisque faits lors du mouillage et lors du démouillage, qu'est due l'hystérésis.

Mesure du travail de mouillage et du travail de démouillage. — Je ne suis pas arrivée à standardiser d'une façon parfaite la préparation des lames ; les cycles d'une série de lames faites et recuites dans les mêmes conditions peuvent varier en ampleur de 2 dynes/cm et être décalés de 1 dyne/cm ; après leur étalonnage dans l'eau, je n'ai gardé que les lames paraffinées dont les cycles étaient inférieurs à 7,5 dynes/cm.

Les moyennes caractéristiques des cycles faits dans l'eau :

— 30,5 dynes/cm pour la valeur de la tension d'entrée,
— 24,5 dynes/cm pour la valeur de la tension de sortie,

correspondent respectivement à des angles de 115° et 110° environ ; l'hystérésis moyenne, d'environ 6 dynes/cm, correspond à un angle d'environ 5°.

En passant de l'eau aux solutions des acides et des alcools la réduction des cycles était en général de 10 p. 100 ; les lames pour lesquelles ces écarts étaient supérieurs à 18 p. 100 ont été rejetées. La réduction du cycle peut apporter approximativement une différence de 0,5 dyne/cm sur les valeurs des pressions interfaciales.

CHAPITRE IV

Adsorption à la surface libre des solutions.

L'adsorption se définit et peut s'évaluer (McBain (29)) par le nombre de molécules du soluté anormalement présentes dans la couche superficielle ou dans la couche interfaciale ; elle se manifeste, à la surface libre liquide, par une différence entre la tension superficielle du solvant pur et la tension superficielle de la solution ; à l'interface solide-solution, par une différence entre la tension d'adhésion solvant pur-solide et la tension d'adhésion solution-solide.

Travail d'adsorption à la surface libre. — Soit γ_0 la tension superficielle de l'eau, γ_{sol} la tension superficielle d'une solution à l'équilibre, dans les mêmes conditions : γ_{sol} est inférieur à γ_0 ; les molécules du soluté en se fixant à la surface diminuent l'énergie libre du système.

Cette diminution d'énergie libre du système, qui correspond au travail d'adsorption W_{ads} qu'il a fourni dans des conditions isothermes et réversibles pour l'adsorption du soluté sur 1 cm² de sa surface, a sensiblement comme valeur la différence $\gamma_0 - \gamma_{sol}$: en effet, pour augmenter de 1 cm² d'une façon isotherme et réversible la surface libre d'une solution à l'équilibre d'adsorption, l'expérimentateur doit fournir le travail instantané $\gamma_{inst(sol)}$ qui serait nécessaire pour augmenter de 1 cm² la surface libre de la solution avant toute adsorption, allégé d'un travail égal au travail d'adsorption W_{ads} qu'il reçoit. Comme il n'est question que de solutions très diluées, on assimile $\gamma_{inst(sol)}$ à la tension superficielle de l'eau pure ; on peut écrire approximativement :

$$W_{ads} = \gamma_0 - \gamma_{sol}.$$

En ce qui concerne les films d'étalement, on démontre que $\gamma_0 - \gamma_{sol}$ est égal à la pression superficielle du film ; tenant compte de la continuité des propriétés des films d'adsorption et des films d'étalement, on désigne pour les films d'adsorption $\gamma_0 - \gamma_{sol}$ par ce même terme de pression superficielle :

$$p = W_{ads} = \gamma_0 - \gamma_{sol}.$$

La loi de Gibbs relie le nombre δ de molécules de soluté adsorbées à la variation de la pression superficielle d'équilibre p correspondant à une variation de concentration c de la solution. Sous une forme simplifiée, elle s'écrit à l'échelle de la molécule :

$$\delta = \frac{1}{kT}\frac{dp}{dlnc} \quad \left(\text{ou } \delta = \frac{c}{kT}\frac{dp}{dc}\right).$$

Longueur de chaîne et adsorption. — Dans une série homologue dont les molécules des termes successifs sont constituées par un groupe fonctionnel hydrophile et une chaîne hydrocarbonée hydrophobe, le rapport $\frac{\delta}{c}$ pour les différents termes de la série augmente avec la longueur de la chaîne : la pression superficielle pour une même concentration augmente avec la longueur de la chaîne.

Aspect thermodynamique de l'adsorption. — Soit a_1 l'activité de la solution, a_2 l'activité de la couche superficielle, W_0 l'énergie libérée par une molécule de soluté qui fait émerger partiellement ou totalement sa chaîne hydrocarbonée. Au hasard de l'agitation thermique, un certain nombre de molécules du soluté arrivent en surface.

Considérons une molécule qui a quitté la solution d'activité a_1, qui a atteint la surface, qui a libéré sa chaîne et qui fait partie de la phase superficielle d'activité a_2, *en équilibre avec la solution*. Écrivons que le travail qui lui est nécessaire pour passer du milieu d'activité a_1 au milieu d'activité a_2 est égal au travail W_0 qu'elle a recueilli dans le

démouillage de la chaîne, le système étant en équilibre thermodynamique :

$$kTln\frac{a_2}{a_1} - W_0 = 0.$$

Ainsi le travail d'immersion W_0 qui est fonction de la longueur de la chaîne conditionne l'activité a_2, c'est-à-dire conditionne l'adsorption.

Aux très grandes dilutions, on peut confondre l'activité a_1 avec la concentration c de la solution et considérer l'activité a_2 de la couche d'adsorption comme proportionnelle à la densité superficielle $\delta (a_2 = A\delta)$. La relation d'équilibre devient :

$$kTln\frac{A\delta}{c} - W_0 = 0.$$

Aspect statistique de l'adsorption. Théorie de Langmuir. — Bornons-nous pour l'instant au cas des très grandes dilutions. On écrit que, par seconde et par centimètre carré, le nombre de molécules N_a qui s'adsorbent est égal au nombre de molécules N_d qui désorbent.

N_a est proportionnel à la concentration c de la solution :

$$N_a = A_1 c.$$

N_d est proportionnel à la densité δ de la couche superficielle et à la probabilité P pour une molécule d'avoir l'énergie thermique suffisante pour repasser en solution :

$$N_d = A_2 \delta P$$
$$A_1 c = A_2 \delta P.$$

Langmuir a appliqué aux molécules de la solution et de la couche superficielle la loi de Boltzmann relative à la distribution des molécules entre deux phases.

La probabilité P, régie par la longueur de la chaîne (plus la chaîne est longue, plus longue est la vie moyenne des molécules en surface, plus faible le pourcentage des molécules qui désorbent) est fonction de la différence W_0 de l'énergie potentielle de la molécule entre les deux phases.

La probabilité P s'écrit :

$$P = e^{-W_0/kT};$$

la relation d'équilibre devient :

$$A_1 c = A_2 \delta e^{W_0/kT}$$

ou encore, en posant $A' = A_2/A_1$:

$$kTln\frac{A'\delta}{c} - W_0 = 0.$$

L'adsorption des différents termes des séries des acides gras et des alcools gras en solution a été étudiée pour la première fois par Émile Duclaux (7) en 1878.

Traube (36) a fait paraître en 1891 les résultats de ses travaux sur l'adsorption à la surface de leurs solutions des termes successifs de différentes séries grasses ; les solutions étaient étudiées dans un large domaine de concentrations. Langmuir (28) en 1917 a résumé ces résultats ; les points qui nous intéressent sont les suivants :

1° Pour les *solutions très diluées*, la pression superficielle $p = \gamma_0 - \gamma_{sol}$ est proportionnelle à la concentration c de la solution.

2° Pour *ces solutions très diluées*, le rapport $\frac{p}{c}$ devient trois fois plus grand quand on passe, pour la même concentration molaire, d'un terme au suivant (la valeur de $\frac{p}{c}$ est le coefficient de Traube).

3° Pour des *solutions plus concentrées*, p n'est plus proportionnel à c ; il augmente plus lentement que c.

Les résultats de Traube ont été confirmés par Milner (31) (1907) et par Szyszkowski (34) (1908) qui a proposé pour l'adsorption des acides gras à 3, 4, 5, 6 atomes de carbone une équation empirique qui rend compte des résultats de Traube :

$$\gamma_{sol} = \gamma_0 - B\gamma_0 \log\left(1 + \frac{c}{a}\right)$$

(B, coefficient caractéristique de la série ; a, coefficient caractéristique du terme de la série).

C'est dans ce même article de 1907 que Langmuir a montré le mécanisme de l'adsorption et la signification physique du coefficient de Traube. Frumkin (11) (1925) a donné des précisions sur l'adsorption des acides C_8, C_{10}, C_{12}. Récemment Pozner, Anderson et Alexander (32) (1952) ont fait une étude thermodynamique de l'adsorption. Langmuir a tenté par la suite de calculer la variation du travail d'immersion quand on passe d'un terme au suivant dans une série homologue, en faisant diverses hypothèses sur la forme de la molécule et sur sa position par rapport à la surface liquide lors de son adsorption. Ward (37), qui a repris les calculs de Langmuir, serait conduit dans toutes ses hypothèses à un coefficient de Traube légèrement variable avec la longueur de la chaîne, *ce que nos mesures ne confirment pas.*

La relation de Traube s'énonce habituellement sous la forme suivante : « *Aux grandes dilutions*, le rapport $\frac{c_n}{c_{n+1}}$ des concentrations des solutions des corps à n et $n + 1$ chaînons CH_2 d'une série homologue qui ont la même pression superficielle est constant ». Traube a trouvé ce rapport égal à 3.

Expression du coefficient de Traube. — L'énergie potentielle W d'un terme n d'une série homologue est la somme d'un terme constant caractéristique du groupe actif et d'un terme qui varie linéairement avec le nombre des CH_2 de la chaîne de la molécule :

$$W_n + C^{te} + n\Delta W.$$

Les équations d'équilibre des solutions de deux corps d'une même série dont la chaîne hydrocarbonée a n et $n + 1$ chaînons s'écrivent donc :

$$A_1 c_n = A_2 \delta_n e^{-W_n/kT}$$

$$A_1 c_{n+1} = A_2 \delta_{n+1} e^{-W_{n+1}/kT} = A_2 \delta_{n+1} e^{-W_n/kT} e^{-\Delta W/kT}.$$

Pour déterminer le coefficient de Traube $C_T = \frac{c_n}{c_{n+1}}$, on considère les solutions des termes de n et $n + 1$ chaînons ayant la même densité superficielle, $\delta_n = \delta_{n+1} = \delta$, d'où :

$$C_T = \frac{c_n}{c_{n+1}} = e^{\Delta W/kT}.$$

Le coefficient de Traube est donc lié à ΔW ; or ΔW, énergie de transfert d'un chaînon CH_2 de la solution à la surface n'est donné par la valeur du coefficient de Traube que si la solution est très diluée et si la couche superficielle est, elle aussi, une solution idéale. Si les molécules du soluté sont soumises à des interactions, $\Delta W'$ calculé à partir de $\frac{c_n}{c_{n-1}}$ représentera la différence de l'énergie potentielle d'un CH_2 entre la surface et la solution, à laquelle s'ajoute un terme positif ou négatif, correspondant aux interactions.

La différence constante d'énergie ΔW d'un chaînon CH_2 d'une molécule d'un nombre quelconque de chaînons, entre la surface et la solution, indique l'*indépendance de chaque chaînon et une similitude dans la disposition des maillons de la chaîne dans la molécule.*

Détermination du coefficient de Traube. — Aux très grandes dilutions, $c \to 0$, les pressions superficielles sont proportionnelles aux densités superficielles : $p = kT\delta$.

Le rapport des concentrations molaires $\frac{c_n}{c_{n+1}}$ de solutions très diluées des termes à n et $n + 1$ atomes de carbone, pour lesquelles les densités superficielles — ou les pressions superficielles — *extrêmement faibles* sont identiques, sera donc égal à l'inverse du rapport des pentes α des tangentes à l'origine des courbes d'adsorption $p - c_{mol}$:

$$\frac{c_n}{c_{n+1}} = \frac{\alpha_{n+1}}{\alpha_n}.$$

On déterminera le coefficient de Traube d'une série homologue à

partir des pentes des tangentes à l'origine des courbes d'adsorption des solutions des différents termes de la série.

Il est commode de porter le logarithme de α en fonction du nombre n de carbones de la molécule. Si le coefficient de Traube est constant, les points s'alignent sur une droite. La pente de cette droite, $\frac{\Delta \log \alpha}{\Delta n}$, a pour valeur $\log C_T$; elle permet le calcul de ΔW.

Remarque. — Au lieu de porter en fonction de n les logarithmes de $\frac{p}{c} \lim (c \rightarrow 0)$, on peut porter les logarithmes de $\frac{\delta}{c} \lim (c \rightarrow 0)$, les deux droites sont parallèles.

CHAPITRE V

Adsorption des acides et des alcools saturés à la surface libre de leurs solutions

On sait que les courbes d'adsorption des acides C_2, C_3, C_4 sont entièrement convexes vers le haut ; qu'à partir de l'acide C_5, les courbes,

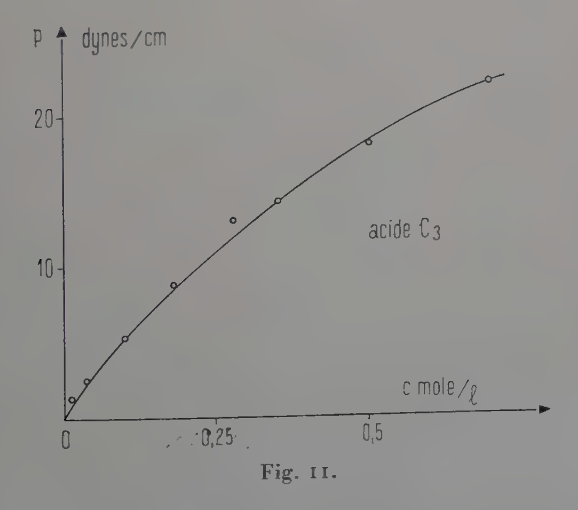


Fig. 11.

d'abord concaves vers le haut, présentent une inflexion et deviennent convexes, l'inflexion correspondant à une tendance vers un changement d'état (fig. 11, 12, 13). Pour l'acide laurique C_{12} (fig. 14 *a* et 14 *b*), l'inflexion

est devenue une cassure, suivie d'une portion de courbe convexe ; il y a un réel changement d'état de la couche adsorbée [1].

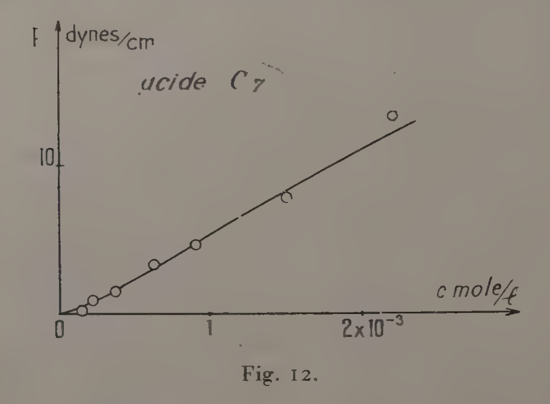


Fig. 12.

J'ai fait au tensiomètre à deux fils les mesures d'adsorption à la surface libre, simultanément avec les mesures d'adsorption à la surface de la paraffine, pour établir entre ces deux adsorptions la correspondance la plus exacte possible.

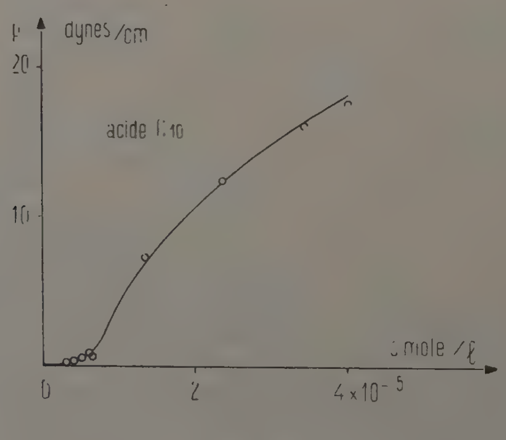


Fig. 13.

(1) La cassure sur la courbe d'adsorption correspond à un palier de pression sur l'isotherme calculée.

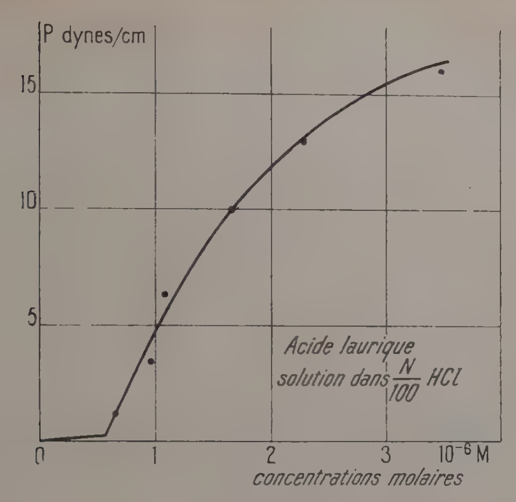


Fig. 14 *a*.

Les solutions préparées avec de l'eau tridistillée étaient faites dans HCl N/100 pour éviter l'ionisation de l'acide. La température était de 20° C environ.

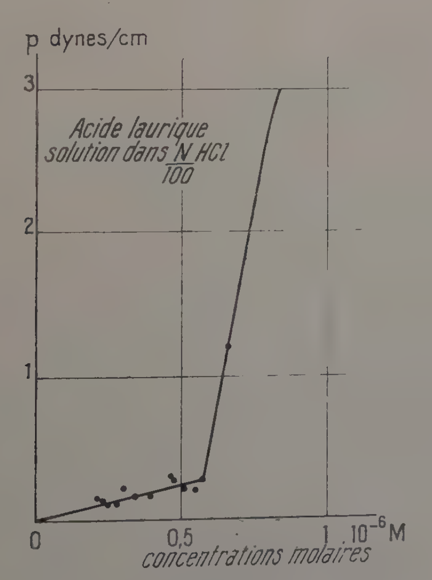


Fig. 14 *b*.

Adsorption des acides. Détermination du coefficient de Traube C_T. — La droite $\log \alpha - n$ déterminée, sur sa plus grande longueur possible, depuis le terme en C_2 jusqu'au terme en C_{12} par 7 points (acides C_2, C_3, C_4, C_7, C_8, C_{10}, C_{12}), dont chacun représente une extrapolation aux dilutions extrêmes, a permis d'obtenir une valeur moyenne du coefficient de Traube dont la précision est certainement supérieure à celle des valeurs déterminées antérieurement (fig. 15) [1]. *La valeur de C_T ainsi déterminée est de l'ordre de 2,65-2,7, soit pour la valeur de ΔW : 390 $\pm$ 5 . 10^{-16} erg.*

Fig. 15. — Détermination du coefficient de Traube C_T .

On prend en général, d'après Traube (36), la valeur 3 correspondant à 440 . 10^{-16} erg ; les mesures de Traube ont été faites pour les cinq ou six premiers termes des séries des acides, alcools, esters. Langmuir (28) a donné la valeur 2,9 correspondant à ΔW = 428 . 10^{-16} erg, Ward (37), la valeur 3,72 correspondant à ΔW = 530 . 10^{-16} erg, calculée d'après les mesures de différents auteurs ; Pozner, Anderson, Alexander (32) ont retrouvé la valeur 3, mais leurs mesures n'ont pas été effectuées aux très grandes dilutions.

Adsorption des alcools. Coefficient de Traube. — L'étude des alcools, C_3, C_4, C_5, C_6, C_7, C_8, C_{10} a été faite dans les mêmes conditions expérimentales que celle des acides.

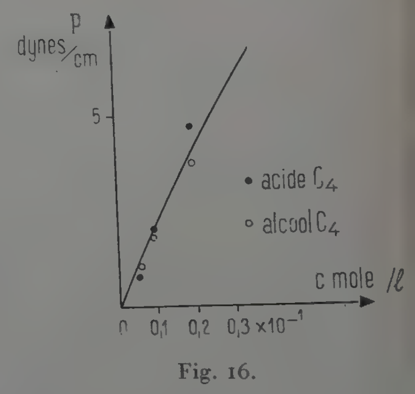


Fig. 16.

Les pentes des tangentes à l'origine des courbes d'adsorption des acides et des alcools à longueur de chaîne égale sont tout à fait du même ordre de grandeur (fig. 16, 17, 18).

Ainsi la droite $\log \alpha - n$, relative aux alcools, déterminée avec une bonne précision par 7 points

(1) La figure comporte aussi les résultats relatifs aux alcools.

entre $n = 3$ et $n = 10$, *coïncide avec la droite homologue construite pour les acides.*

a) Il résulte tout d'abord de cette concordance que le *coefficient de Traube est le même pour les alcools et pour les acides.*

On voit que la différence des groupes polaires n'intervient pas dans la valeur du travail d'émersion d'un maillon de la chaîne.

b) De plus, *les deux droites coïncidant*, on en déduit que la *différence des groupes polaires, acide ou alcool, n'apporte pas de différence dans le travail total d'adsorption des molécules ayant même longueur de chaîne.*

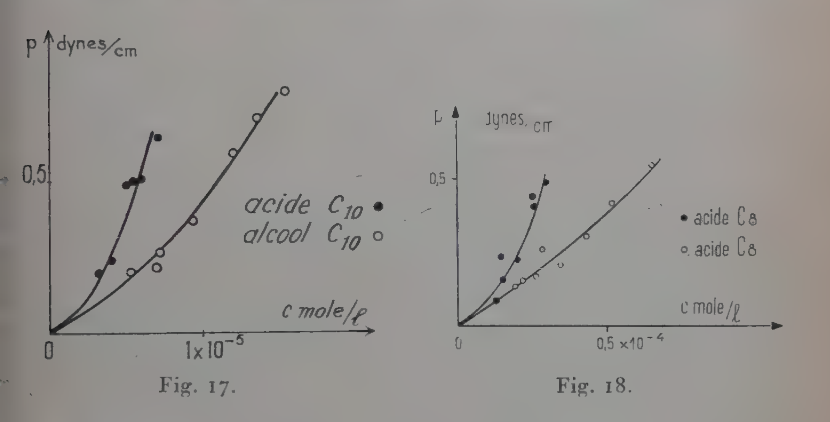


Fig. 17. Fig. 18.

Ceci amène à supposer que les molécules superficielles isolées d'un acide et d'un alcool à nombre égal de carbone font émerger, en position moyenne, des longueurs égales de leurs chaînes hydrocarbonées.

Adsorption dans le cas de densités superficielles quelconques. Extension de la notion de coefficient de Traube (23). — Nous avons vu que l'énergie libérée W_0 par une molécule adsorbée qui n'est soumise à aucune interaction (dilutions extrêmes) est égale au travail d'immersion de sa chaîne ; mais, s'il existe des interactions entre les molécules de la couche d'adsorption, l'énergie W_0 est diminuée ou augmentée suivant que les molécules de la couche d'adsorption développent une énergie d'expulsion W_e positive ou négative [1]. Le travail d'immersion est alors :

$$W' = W_0 - W_e.$$

[1] Cf. J. Guastalla (12).

On peut considérer en première approximation que, quelle que soit la densité de la couche d'adsorption, l'énergie libérée par l'émersion d'un chaînon CH_2 est constante : examinons si la variation correspondante du travail d'immersion :

$$\Delta W' = \Delta W_0 - \Delta W_e$$

est aussi constante.

Construisons la courbe $\log \frac{\delta}{c}$ — n pour une densité $\delta = \frac{1}{40}$ A^2 par exemple.

Le calcul de δ se fait à partir des points expérimentaux des courbes $p - c$ en appliquant la relation de Gibbs : $\delta = \frac{1}{kT}\frac{dp}{dlnc}$. On construit les courbes $p - lnc$, on trace les tangentes, leurs pentes divisées par kT donnent $\delta = \frac{1}{\sigma}$. On a ainsi les isothermes $p - \sigma$: sur les isothermes, on lit les valeurs de p correspondant à $\delta = \frac{1}{\sigma}$ et, sur les courbes d'adsorption $p - c$, les valeurs de c correspondant aux valeurs de p.

La courbe $\log \frac{\delta}{c} - n$ est une droite. *Il existe donc pour une densité donnée δ de la couche d'adsorption un coefficient C'_T analogue au coefficient de Traube, auquel correspond une variation d'énergie constante $\Delta W'$.*

Calcul de l'énergie d'expulsion W_e. — Traçons sur une même figure la droite de Traube (établie aux dilutions extrêmes) $\log \frac{\delta}{c}_{c \to 0} - n$ et la droite homologue pour $\delta = \frac{1}{40}$ A^2 (fig. 19) [1] (rappelons qu'aux dilutions extrêmes $p = kT\delta$, la droite $\log \frac{\delta}{c}_{c \to 0} - n$ est parallèle à la droite $\log \frac{p}{c}_{c \to 0} - n$).

Les équations de l'équilibre d'adsorption sont respectivement :

$$A' \frac{\delta}{c}_{c \to 0} = e^{W_0/kT} \text{ (dilutions extrêmes)}$$

$$A' \frac{\delta_1}{c}_{c \to 0} = e^{W_0/kT - W_e/kT} \text{ (densité } \delta_1\text{)}.$$

La différence d'ordonnées $\Delta Y(n)$ des deux droites pour le point d'abscisse n a pour valeur :

$$\Delta Y(n) = -\log(e^{-W_e/kT}) = \frac{W_e}{kT} \log e.$$

Suivant le signe de $\Delta Y(n)$, l'énergie d'expulsion W_e est > 0 ou < 0. Le calcul de W_e peut aussi se faire à partir de l'isotherme ; on a ainsi

(1) Sur la même figure est tracée la droite de Traube pour $\delta = \frac{1}{25}$ A^2 dont il sera parlé plus loin.

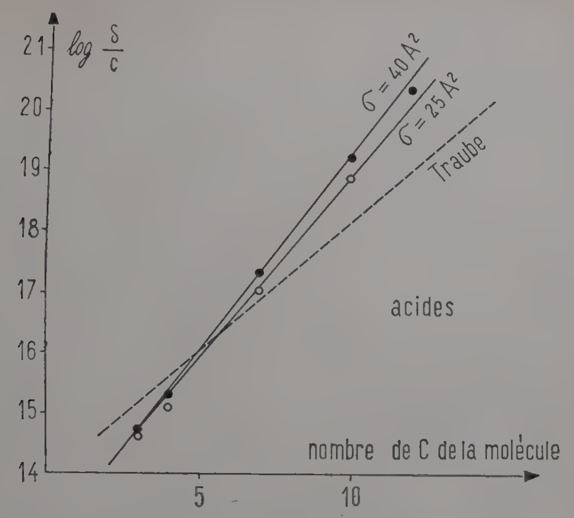


Fig. 19. — Détermination du coefficient de Traube C'_T et de l'énergie d'expulsion W_e.

dans un seul graphique les valeurs de W_e dans tout le domaine des δ accessible à l'expérience.

Deux cas se présentent (schéma fig. 20), (schéma fig. 21) :

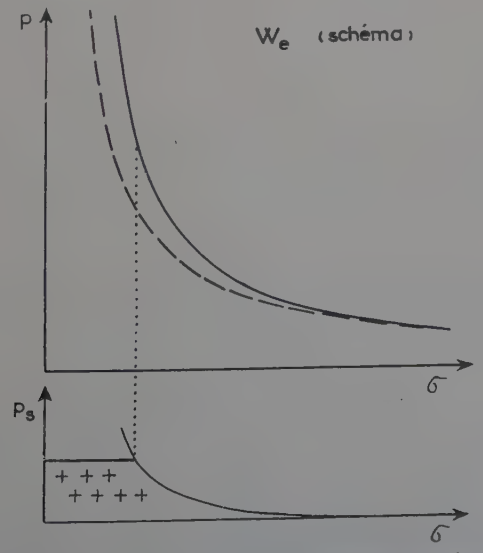


Fig. 20. — Energie d'expulsion W_e des molécules à chaîne courte.

Traçons l'hyperbole de Mariotte et une isotherme calculée. L'hyperbole de Mariotte est une isotherme idéale correspondant à une couche d'adsorption dont les molécules n'exercent entre elles ni attractions, ni répulsions : soit $p_{id} = kT\delta = kT/\sigma$ cette pression idéale ; quant à l'isotherme réelle, sa pression peut être considérée comme la somme de la pression idéale p_{id} et d'une pression « statique » due aux interactions

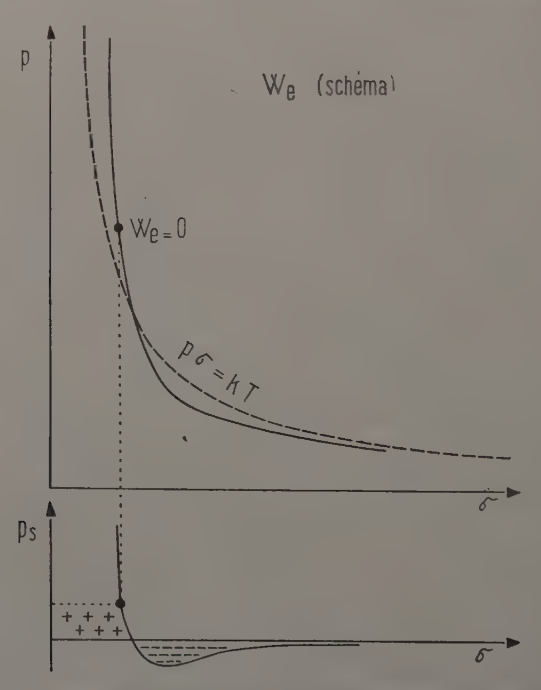


Fig. 21. — Energie d'expulsion W_e des molécules à chaîne longue.

des molécules ; soit p_s cette pression statique (égale à la différence des ordonnées des deux courbes pour une aire donnée σ) :

$$p_s = p - p_{id} = p - kT/\sigma.$$

Traçons isolément la courbe $p_s - \sigma$. Jean Guastalla (12) a montré que l'aire comprise entre cette courbe et l'axe des σ depuis $p = 0 (\sigma \to \infty)$ jusqu'à la pression p_s correspondant à p, soit $\int_0^s \sigma dp_s$ est égale à l'énergie d'expulsion W_e d'une molécule soumise dans la couche d'adsorption à la pression p. Nous ne connaissons pas en général l'équation de la courbe $p_s - \sigma$, mais l'intégration peut être faite graphiquement.

Dans le cas où l'isotherme réelle est entièrement située au-dessus de l'hyperbole de Mariotte, l'intégrale $\int_{p_0}^{p_s} \sigma dp_s$, nulle aux dilutions extrêmes, est ensuite toujours positive et l'énergie d'expulsion est positive (cas des corps à chaîne courte) (fig. 20).

Dans d'autres cas (chaînes longues), l'isotherme réelle, confondue avec l'hyperbole de Mariotte aux dilutions extrêmes, se place *au-dessous* de cette hyperbole dans un certain domaine de densités superficielles moyennes, coupe l'hyperbole et passe *au-dessus* d'elle aux grandes densités (fig. 21).

Si l'on parcourt cette isotherme dans le sens des densités croissantes, on voit que la pression statique p_s est nulle aux très grandes dilutions, puis négative, puis s'annule encore et devient positive.

L'énergie d'expulsion $W_e = \int \sigma dp_s$, nulle aux très grandes dilutions, prend des valeurs négatives, augmentant puis diminuant en valeurs absolues, puis s'annule pour une densité superficielle supérieure à la valeur d'annulation de p_s et peut devenir positive. Lorsque W_e est négatif, il y a rétention de la molécule adsorbée par ses voisines ; lorsque W_e est positif, il y a expulsion.

En fin de compte, le signe de W_e dépend des interactions latérales entre les molécules superficielles, mais n'en dépend pas directement puisqu'il s'agit du signe de l'intégrale $\int \sigma dp_s$ effectuée à partir des dilutions extrêmes. Le terme positif de ces interactions paraît lié à des répulsions électrostatiques ; le terme négatif croît avec la longueur de la chaîne, mais son origine est encore mal expliquée (il ne s'agirait pas, d'après Jean Guastalla, de forces de Van der Waals entre les chaînes, dans le cas où la couche superficielle se trouve dans l'état gazeux ou dans l'état liquide lâche).

Énergie d'expulsion des molécules d'acide. — J'ai tracé les isothermes $p - \sigma$ des acides à 3, 4, 7, 10, 12 atomes de carbone (fig. 22). Ces courbes, calculées à partir des courbes d'adsorption, sont de la famille des courbes de compression des couches étalées. *L'énergie d'expulsion W_e des molécules des acides C_3 et C_4 est positive quelle que soit la densité superficielle de la couche d'adsorption ; l'énergie d'expulsion des molécules des acides C_{10} et C_{12} est négative dans tout le domaine étudié ; pour les termes intermédiaires W_e est positive aux grandes concentrations et devient négative quand la concentration diminue.*

La valeur de C'_T pour $\sigma = 40$ A² est 4,45 correspondant à :

$$\Delta W' = 600 . 10^{-16} \text{ erg} ;$$

pour $\sigma = 25$ A², la valeur de C'_T est 4,15 correspondant à :

$$\Delta W' = 560 . 10^{-16} \text{ erg}.$$

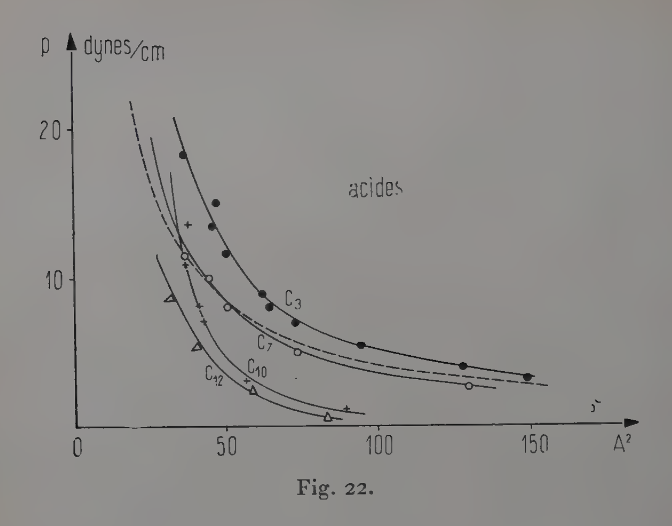


Fig. 22.

Énergie d'expulsion des molécules d'alcool. — Les alcools à 4, 6, 7, 8, 10 atomes de carbone appellent des remarques analogues à celles faites sur les acides. *L'énergie d'expulsion pour les termes à chaîne*

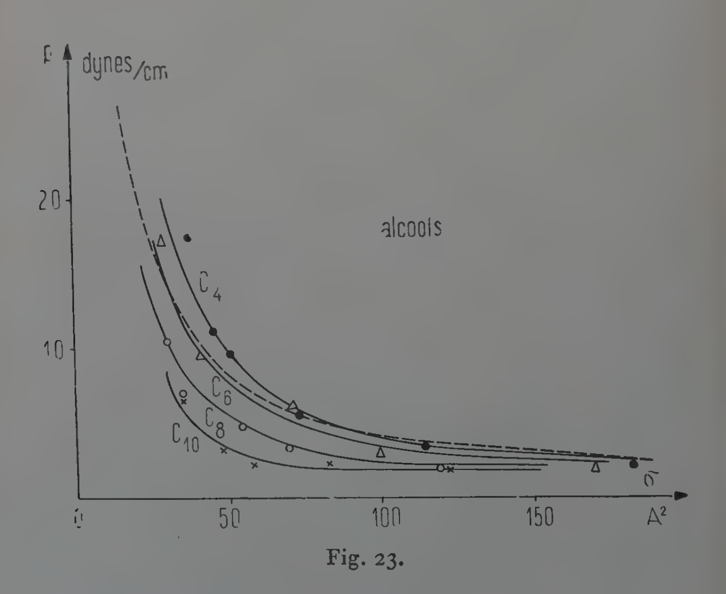


Fig. 23.

courte est positive, elle diminue avec la longueur de la chaîne et devient négative pour les termes à chaîne longue (fig. 23).

Dans la limite des erreurs expérimentales, les points correspondant à $\log \frac{\delta}{c}$ en fonction de n pour $\sigma = 25$ A² et $\sigma = 40$ A² se distribuent sur une même droite (fig. 24) donnant pour C'_T la valeur 3,7-3,8 correspondant à $\Delta W' = 550.10^{-16}$ erg.

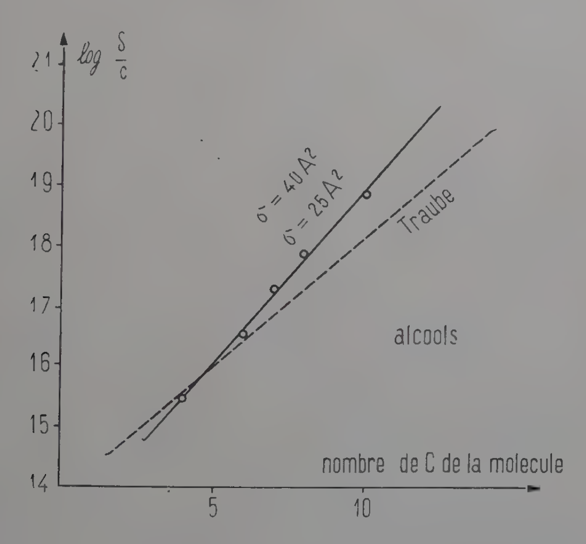


Fig. 24. — Détermination du coefficient de Traube C'_T et de l'énergie d'expulsion W_e.

Le groupe polaire acide ou alcool apporte une différence dans la valeur du coefficient C'_T *pour une molécule faisant partie d'une couche d'adsorption non idéale ; alors qu'il n'en apporte pas pour le coefficient véritable de Traube* C_T.

En comparant les termes de même longueur de chaîne dans la série des acides et dans la série des alcools, on voit que pour $\sigma = 40$ A² et pour $\sigma = 25$ Å² :

$$C'_{T\,ac} > C'_{T,\,alc} > C_T$$

d'où :

$$\Delta W'_{ac} > \Delta W'_{alc} > \Delta W.$$

CHAPITRE VI

Adsorption à l'interface paraffine-solution (21). Adsorption des acides et des alcools saturés.

Mesurons les tensions d'adhésion entre la paraffine et une solution d'un corps capable de s'adsorber sur ce solide.

Soit τ_{sol} la tension d'adhésion d'entrée de la lame paraffinée dans la solution ; l'expérience montre que τ_{sol} est supérieure à τ_0, tension d'adhésion d'entrée dans l'eau.

Pendant la descente de la lame, à partir du moment où le ménisque a été traversé, des molécules du soluté s'adsorbent sur la paraffine ; la lame adsorbe principalement les molécules de la couche superficielle, mais le film se reconstitue continuellement à partir de la solution : tout se passe comme si c'était par la solution elle-même que l'adsorption sur la paraffine se faisait (la couche adsorbée sur la surface libre n'étant qu'un intermédiaire), comme s'il y avait directement équilibre de Gibbs entre la solution et la couche adsorbée sur la paraffine. Étant donnée la proportion infime de molécules prélevées par rapport au nombre de molécules en solution, celle-ci peut être considérée comme un réservoir inépuisable de molécules.

Le travail $-\tau_{sol}$, fourni par l'expérimentateur pour mouiller 1 cm² de surface paraffinée, est égal au travail instantané $-\tau_{\substack{inst\\sol}}$ qu'il fournit pour le mouillage de la paraffine par la solution avant toute adsorption, diminué du travail W_{ads} qu'il reçoit, du fait de l'adsorption des molécules du soluté sur la paraffine :

$$-\tau_{sol} = -\tau_{\substack{inst\\sol}} - W_{ads}.$$

Pour des solutions suffisamment diluées, $\tau_{\substack{inst\\sol}}$ est pratiquement égal à τ_0 : nous écrirons donc :

$$-\tau_{sol} = -\tau_0 - W_{ads}.$$

Le travail d'adsorption W_{ads} reçu par l'expérimentateur est donc égal à la différence entre les deux travaux qu'il fournit, $-\tau_0$ pour le mouillage de l'unité de surface par l'eau, $-\tau_{sol}$ pour le mouillage de l'unité de surface par la solution :

$$W_{ads} = (-\tau_0) - (-\tau_{sol}) = \tau_{sol} - \tau_0.$$

Soit τ'_{sol} le travail de démouillage de la lame retirée de la solu-

tion : τ'_{sol} est supérieur à τ'_0, travail de démouillage de la lame retirée de l'eau.

Lorsque l'expérimentateur retire la lame de la solution, il lui faut fournir plus de travail que pour la retirer de l'eau puisqu'il doit assumer la désorption des molécules (s'il reçoit du travail, il en reçoit moins que pour la retirer de l'eau). On a comme à l'entrée :

$$\tau'_{sol} = \tau'_0 + W_{dés}.$$

Le travail de désorption fourni par l'opérateur est donc :

$$W_{dés} = \tau'_{sol} - \tau'_0.$$

$\tau_{sol} - \tau_0$ étant pratiquement égal à $\tau'_{sol} - \tau'_0$, le travail d'adsorption est égal et de signe contraire au travail de désorption (fig. 25).

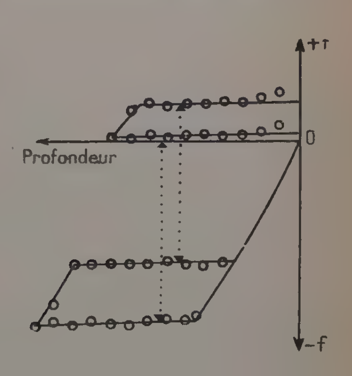


Fig. 25.

Travail d'adsorption, p_i entrée.
Travail de désorption, p_i sortie.

Harkins (24) a donné le nom de *pression interfaciale* (p_i) au travail d'adsorption à une interface :

$$p_i = W_{ads} = \tau_{sol} - \tau_0.$$

Cette grandeur, homologue d'une pression superficielle, a un sens énergétique en tant que différence de deux travaux de mouillage, mais il est difficile de se représenter $\tau_{sol} - \tau_0$ comme une pression, car l'expérience a montré que les molécules adsorbées sur la paraffine n'étaient pas libres de se déplacer sur la surface.

Mesures. — J'ai fait les mesures de tensions d'adhésion des termes à longue chaîne avec le tensiomètre à double fil. Il est indispensable de tracer les courbes d'adsorption à la surface libre en fonction du temps ; lorsque l'équilibre de tension superficielle est atteint, l'équilibre d'adsorption sur la lame paraffinée plongée dans la solution est à peu près immédiat.

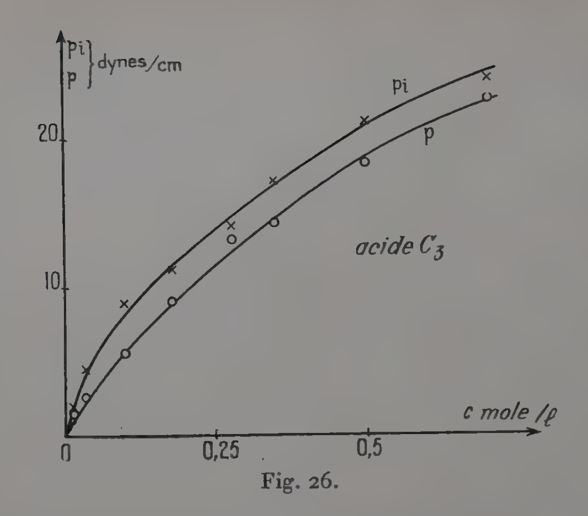


Fig. 26.

Adsorption des acides en solution. Coefficients de Traube. — J'ai étudié à partir de leurs solutions, l'adsorption sur la paraffine des acides saturés à 2, 3, 4, 7, 8, 10, 12 atomes de C jusqu'à des pressions p_i correspondant à des pressions p d'environ 20 dynes/cm.

Toutes les courbes d'adsorption $p_i - c$ ont des caractéristiques analogues à celles des courbes $p - c$ des premiers acides ; elles sont un peu plus raides que ces dernières ; aucune d'elles ne présente d'indice de changement d'état (fig. 26, 27, 28, 29).

Les isothermes $p_i \sigma_i$ (fig. 30) établies à l'aide de la relation de Gibbs, comme ont été établies les courbes $p - \sigma$, sont entièrement situées au-dessus de l'hyperbole de Mariotte : les répulsions prédominent dans toute l'étendue de l'isotherme (rappelons qu'à la surface libre il existe

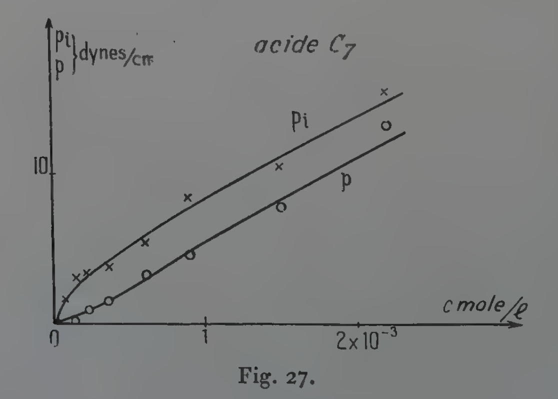


Fig. 27.

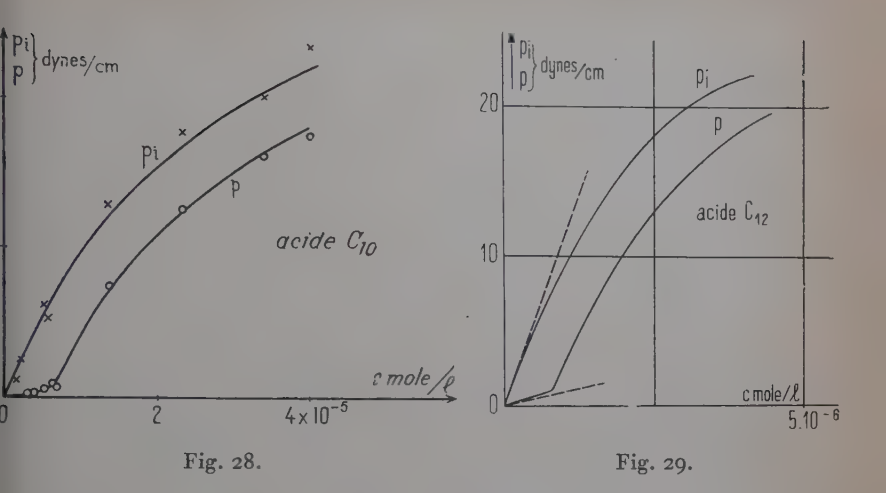


Fig. 28.

Fig. 29.

pour les termes élevés un domaine d'attraction entre les molécules)

Les isothermes $p_i\sigma_i$ des acides C_7, C_{10}, C_{12} sont très voisines de l'isotherme $p_i\sigma_i$ de l'acide C_4 ; peut-être pourrait-on envisager que, pour les termes supérieurs, la chaîne est diminuée d'un certain nombre de maillons qui seraient retenus sur la paraffine.

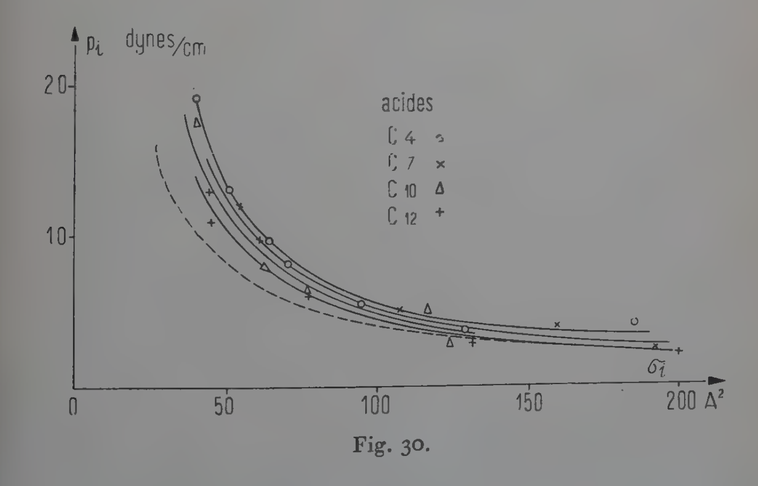


Fig. 30.

Coefficients de Traube. — La limite pour $c \to 0$ du rapport $\frac{p_i}{c}$ augmente régulièrement avec la longueur de la chaîne. En portant les valeurs de $\log \frac{p_i}{c_{(c \to 0)}} = \log \alpha_i$ en fonction du nombre de C de la molécule

pour les différents acides, comme il a été fait pour la surface libre, on voit que les premiers points se distribuent assez bien sur une droite ; le coefficient de Traube C_{Ti} aurait la valeur 3,8 ; l'énergie d'adsorption par CH_2 sur la paraffine ΔW_i, la valeur 540.10^{-16} erg ; mais les points qui correspondent aux acides 8, 10, 12 ne sont pas bien alignés sur la même droite ; ils s'alignent mieux sur une droite parallèle à log α — n (surface libre) ; pour les termes élevés, le coefficient de Traube C_{Ti} serait

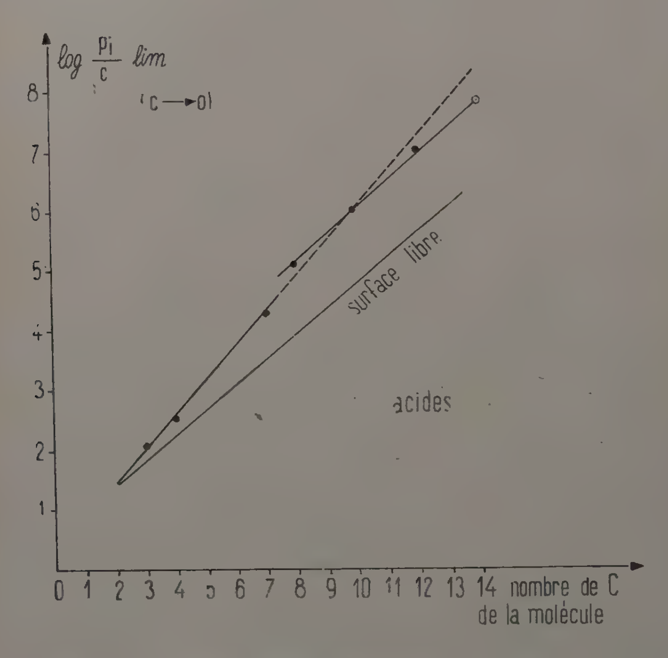


Fig. 31. — Détermination du coefficient de Traube C_{Ti}.

donc à peu près le même que celui des acides et des alcools à la surface libre : 2,65-2,7 (la détermination expérimentale de log α_i pour $n = 14$ (chapitre VII) apporte un argument en faveur de cette hypothèse) (fig. 31).

Adsorption des alcools en solution. Coefficients de Traube. — J'ai étudié l'adsorption sur la paraffine des alcools saturés à 3, 4, 5, 6, 7, 10, 12 atomes de C à partir de leurs solutions, dans les mêmes conditions que pour les acides.

Les courbes d'adsorption p_i — c jusqu'au terme C_{10} sont assez analogues aux courbes p_i — c des acides mais plus tendues (fig. 32, 33)

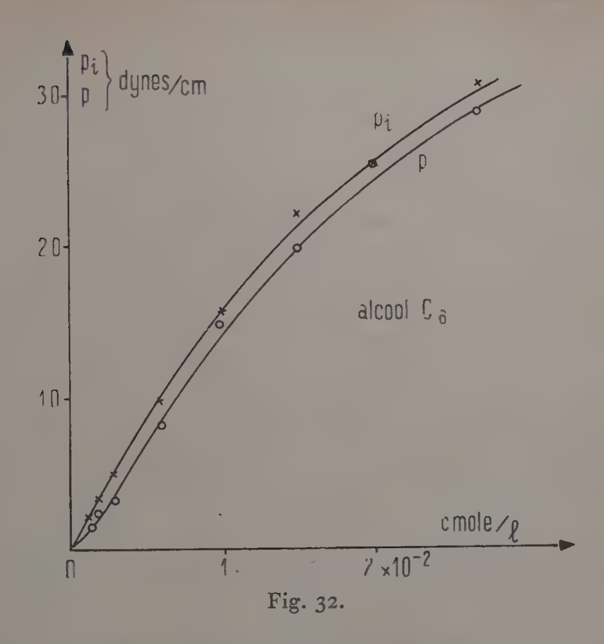


Fig. 32.

Les isothermes calculées $p_i\sigma_i$ (fig. 34) de tous ces alcools se confondent presque avec l'hyperbole de Mariotte : il n'y a pratiquement pas d'interactions entre les molécules adsorbées, quelle que soit la longueur de la chaîne ; on peut considérer que les couches adsorbées à l'interface solution-paraffine sont à peu près idéales.

La courbe log $\alpha_i - n$ (fig. 35) appelle des remarques analogues à celles faites sur les acides : les premiers points jusqu'à l'alcool C^6 s'alignent sur une droite qui donne pour la valeur du coefficient de Traube

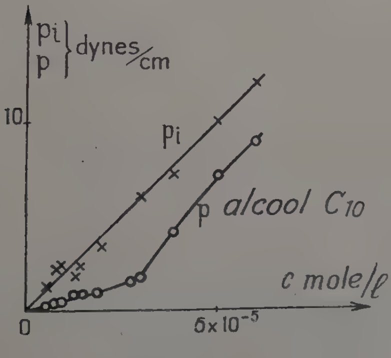


Fig. 33.

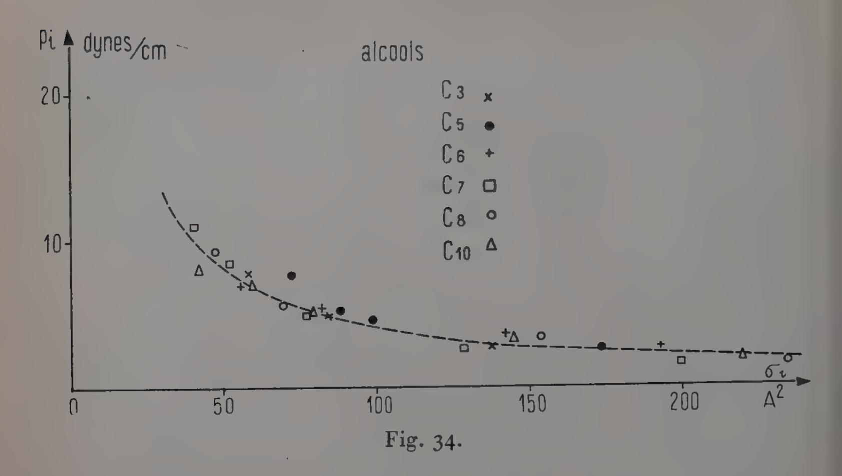


Fig. 34.

3,2 et pour ΔW_i, la valeur $460 . 10^{-16}$ erg ; mais les points correspondant aux alcools 7, 8, 10 semblent mieux s'aligner sur une droite parallèle à la droite log α — n.

En résumé *les couches des acides adsorbés sur la paraffine sont à peu près idéales et de manière encore plus nette, les couches adsorbées des alcools.*

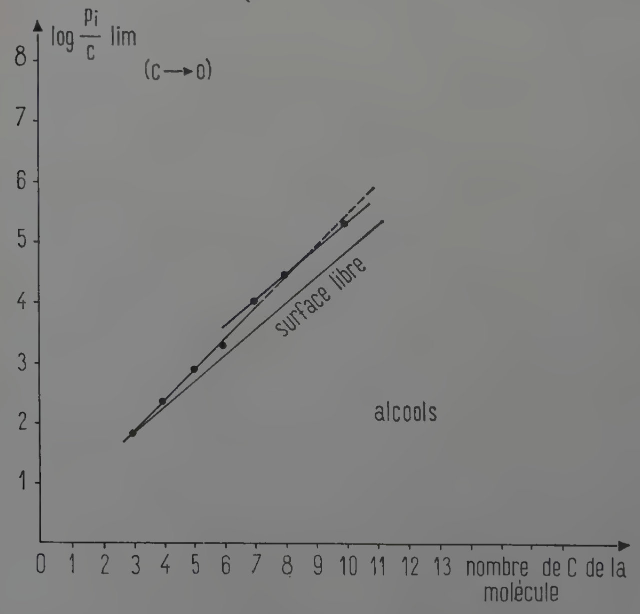


Fig. 35. — Détermination du coefficient de Traube C_{Ti}.

Comparaison de l'adsorption a la surface libre et a la surface de la paraffine. — Les pressions interfaciales sont supérieures aux pressions superficielles ; le rapport $\frac{p_i}{p}$ est plus grand aux dilutions extrêmes qu'aux concentrations élevées où il se rapproche de l'unité ; ce qui revient à dire que *les solutions sont plus mouillantes pour la paraffine que tensioactives, relativement moins mouillantes aux grandes concentrations qu'aux grandes dilutions.*

L'écart-limite entre p_i et p augmente avec la longueur de la chaîne ; pour les termes correspondants il est plus grand dans la série des acides que dans la série des alcools.

On peut tenter d'expliquer la différence entre les travaux d'adsorption à la surface libre et à la surface paraffinée en faisant appel à l'énergie de liaison entre la paraffine et la chaîne hydrocarbonée. Mais on ne voit pas comment expliquer pourquoi, aux grandes dilutions, pour une même longueur de chaîne, les travaux d'adsorption des acides et des alcools, égaux à la surface libre sont différents à la surface de la paraffine ; on ne voit pas non plus la raison de la discontinuité des travaux d'adsorption sur la paraffine qui apparaît pour les termes moyens : $\Delta W_i > \Delta W$ pour les premiers termes, $\Delta W_i = \Delta W$ pour les termes supérieurs.

CHAPITRE VII

Prélèvement de l'acide myristique sur la paraffine (17) (19).

Une lame paraffinée plongée dans l'eau à travers un film d'acide oléique à saturation est happée, l'eau recouverte par le film a acquis des propriétés mouillantes vis-à-vis de la paraffine ; la lame prélève en plongeant les molécules du film étalé. J'ai étudié ce phénomène, en ce qui concerne l'acide myristique, de la même manière que j'ai étudié l'adsorption des acides solubles sur la paraffine, en mesurant les pressions interfaciales p_i d'une lame paraffinée plongeant à travers des couches d'étalement de pressions différentes.

Mme L. Terminassian-Saraga (35) a montré l'existence d'une couche de solution extrêmement mince, sous-jacente aux films réputés insolubles étalés à la surface de l'eau ; la zone supérieure de cette couche, de concentration c_a, est en équilibre de Gibbs avec le film. *J'ai supposé que le film prélevé à l'interface eau-paraffine est, lui aussi, en équilibre de Gibbs avec une zone de solution de même concentration.* La concentration c_a (qui peut être calculée par une intégration à un facteur cons-

tant près) sera la seule grandeur de référence commune aux pressions superficielles et aux pressions interfaciales. Ayant établi la courbe $p = c_{a/A}$, la courbe $p_i - c_{a/A}$ pourra être établie ; elle renseignera sur les états physiques de la couche interfaciale.

La validité de la courbe $p_i - c_{a/A}$, c'est-à-dire de l'hypothèse que le prélèvement sur la paraffine peut être considéré comme une adsorption est justifiée par l'accord entre les valeurs du taux de prélèvement mesurées directement et les valeurs calculées à partir des courbes $p - c_{a/A}$, $p_i - c_{a/A}$.

Mode d'établissement de la courbe $p_i - c_{a/A}$. — J'ai construit simultanément au tensiomètre à deux fils l'isotherme $p - \sigma$ (σ aire de la molécule sur la couche d'étalement) et la courbe $p_i - \sigma$; j'ai calculé pour chaque valeur de p la valeur de $\int \sigma dp$; l'intégration de la relation de Gibbs $\delta = \frac{1}{kT} \frac{dp}{dlnc}$ donne, à un facteur constant près, la concentration de la couche sous-jacente correspondant à p : $\int_{p_0}^{p} \sigma dp = lnc_{a/A}$.

Connaissant la correspondance entre p et p_i pour une même valeur de σ, c'est-à-dire pour une même valeur de $c_{a/A}$, j'ai établi la courbe $p - c_{a/A}$ et la courbe $p_i - c_{a/A}$. La courbe $p_i - c_{a/A}$ complète est établie séparément pour les états liquides et pour l'état gazeux de la couche étalée.

Construction des courbes $p - \sigma$, $p_i - \sigma$. — La technique de mesure est à peu près la même que pour les acides solubles. On se sert d'une cuve de grande surface, limitée par un cadre rectangulaire de mica paraffiné ; un piston de même matière se déplace sur une règle

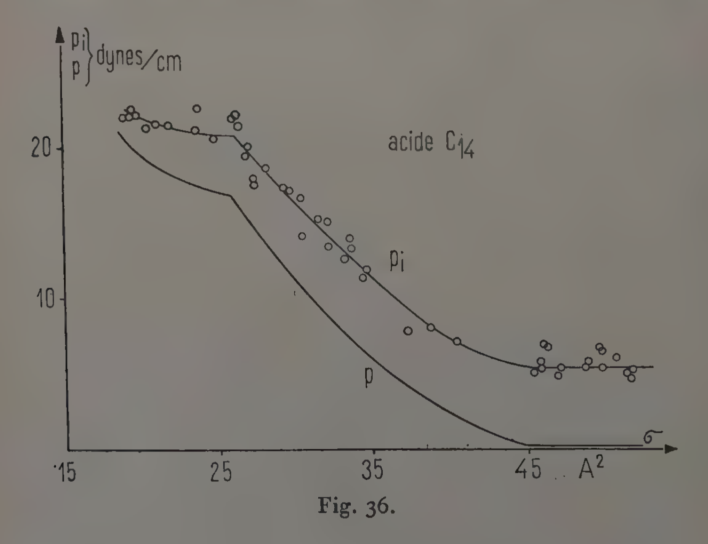


Fig. 36.

graduée. L'acide est dissous dans l'éther de pétrole trois fois distillé. Le support est HCl N/100 (solvant utilisé pour les acides solubles). On dépose l'acide à l'aide d'une micro-pipette, on fait la compression après l'évaporation complète du solvant.

Le tensiomètre n'était pas assez sensible pour permettre la mesure de pressions superficielles inférieures à 1 dyne/cm ; toutefois, j'ai mesuré les pressions interfaciales p_i pour des densités superficielles très inférieures à celle du début du palier de vaporisation (fig. 36).

Les cycles d'hystérésis de mouillage de la paraffine étant très réduits, on peut considérer l'adsorption sur la paraffine comme sensiblement réversible.

Pour une aire donnée σ de la couche étalée, les pressions interfaciales sont supérieures aux pressions superficielles.

La courbe $p_i - \sigma$ présente un palier apparent et une discontinuité qui correspondent au palier de vaporisation et au palier embryonnaire du changement de l'état de liquide lâche à l'état liquide condensé de l'isotherme $p - \sigma$; mais cette courbe $p_i - \sigma$ ne peut donner aucun renseignement sur la couche adsorbée sur la paraffine.

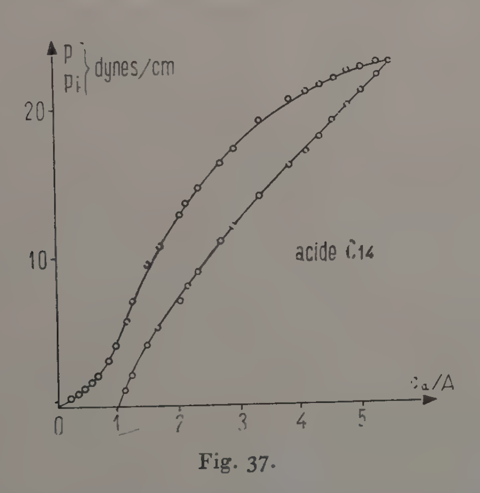


Fig. 37.

Courbe $p - c_{a/A}$; courbe $p_i - c_{a/A}$; états liquides de la couche étalée. — J'ai calculé les différentes valeurs de :

$$\int_{p_0}^{p} \sigma dp = kT ln c_{a/A}$$

dans le domaine des films condensés en prenant pour p_0 la valeur de la pression au point de vaporisation. J'ai construit alors la courbe $p - c_{a/A}$ correspondante, puis la courbe $p_i - c_{a/A}$ (fig. 37).

Au point de discontinuité de la courbe $p - c_{a/A}$ correspondant au

passage de l'état liquide lâche à l'état liquide serré, ne correspond sur la courbe $p_i - c_{a/A}$ aucun point de discontinuité.

Le palier de vaporisation de la courbe $p - c_{a/A}$ qui se traduit par un point anguleux disparaît sur la courbe $p_i - c_{a/A}$.

Les paliers de la courbe $p_i - \sigma$ n'indiquent donc pas de changement d'état ; ils indiquent que la concentration de la couche sous-jacente à la couche d'étalement étant constante tant que les deux phases sont en présence dans la couche d'étalement, la densité de la couche interfaciale est constante.

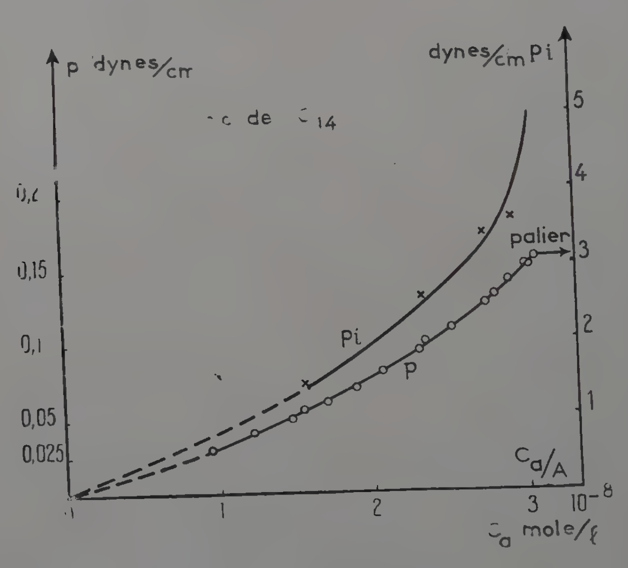


Fig. 38.

Courbe $p - c_{a/A}$; courbe $p_i - c_{a/A}$; état gazeux de la couche étalée. — La figure 38 représente les courbes $p - c_{a/A}$, $p_i - c_{a/A}$, les échelles des p et des p_i sont différentes.

Pour établir ces courbes, j'ai opéré comme ci-dessus en utilisant les données expérimentales de J. Guastalla sur l'acide myristique dans l'état gazeux. Les deux portions de courbe (état gazeux et état condensé sont ajustées en remarquant que c_a a nécessairement la même valeur en haut de la courbe de l'état gazeux et en bas de la courbe de l'état condensé, le palier de vaporisation étant horizontal. Sur la courbe $p_i - c_{a/A}$, le raccord se fait sans discontinuité mais il se fait avec une inflexion.

En résumé la courbe complète $p_i - c_{a/A}$ ne révèle aucun changement d'état de la couche interfaciale.

Extrapolation de la droite de Traube ; détermination des valeurs de c_a. — On peut s'affranchir de la constante d'intégration A et déterminer la véritable concentration c_a de la couche de solution en équilibre avec un film d'acide myristique de densité superficielle donnée, en opérant comme suit [1].

La droite de Traube (fig. 15) établie plus haut pour l'adsorption à la surface libre (chapitre V) représente le logarithme des pentes à l'origine des courbes d'adsorption en fonction du nombre n d'atomes de carbone de la molécule d'acide. En extrapolant la droite de Traube pour $n = 14$, on obtient pour l'acide myristique :

$$\log \frac{p}{c_{(c \to 0)}} = 6{,}4$$

$$\frac{p}{c_{(c \to \;)}} = 2{,}5 \cdot 10^6 = \frac{0{,}025}{1 \cdot 10^{-8}} .$$

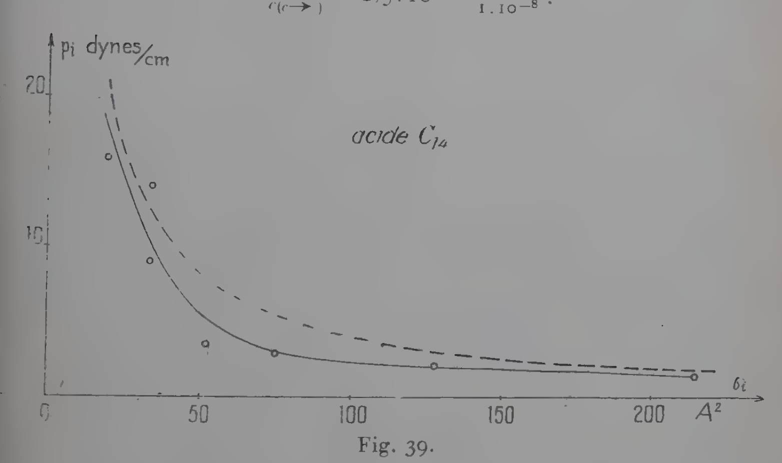


Fig. 39.

En utilisant la pente à l'origine d'une courbe d'adsorption calculée $p - c_{a/A}$ (où A est arbitraire), on peut graduer l'axe des abscisses en valeurs véritables de c_a (fig. 38).

On déduit, connaissant le rapport des pentes $p - c_{a/A}$, $p_i - c_{a/A}$, la pente à l'origine la courbe $p_i - c_a$.

Le point représentant le logarithme de cette pente s'aligne avec les points correspondant aux acides C_8, C_{10}, C_{12} sur une droite parallèle à la droite de Traube (fig. 31).

Le rapprochement des courbes d'adsorption calculées $p - c_{a/A}$ et $p_i - c_{a/A}$ de l'acide C_{14} des courbes d'adsorption expérimentales des acides solubles montre la continuité qui existe dans la série des acides entre les termes solubles et ce premier terme insoluble.

[1] Cf. L. Terminassian Saraga (35).

On voit d'après l'isotherme $p_i - \sigma_i$ (fig. 39) dont la construction sera expliquée plus loin, que les molécules de l'acide C_{14} adsorbées sur la paraffine présentent entre elles des interactions négatives (attractions) (les molécules des acides solubles et de l'acide C_{12} adsorbées sur la paraffine présentent entre elles de très faibles répulsions).

L'adsorption de l'acide C_{16} sur la paraffine a été étudiée. Les cycles d'hystérésis ont une grandeur anormale : il semble que, pour une valeur de p_i voisine de 7 dynes/cm, la courbe $p_i - c_A$ présente une cassure sans correspondance sur la courbe $p - c_A$, paraissant indiquer un changement d'état dans la couche interfaciale.

Taux de prélèvement de l'acide myristique sur la paraffine. Considérations thermodynamiques. — On caractérise un prélèvement par un taux de prélèvement en densités $t_p = \frac{\delta_i}{\delta}$, rapport de la densité de la couche interfaciale à la densité de la couche superficielle.

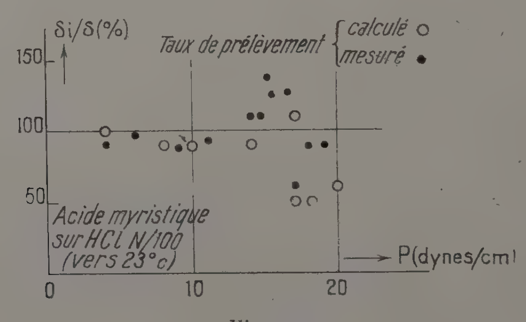


Fig. 40.

J'ai étudié les prélèvements sur la paraffine des couches liquides lâches et liquide serré par la technique utilisée par Dervichian et L. Ferreira-Denard (5). On fait plonger puis remonter lentement pour être dans des conditions voisines de la réversibilité, à travers un film étalé sur la cuve manométrique, thermostaté et maintenu à pression constante, la lame sur laquelle on veut prélever ; on mesure l'aire ΔS_1 de la lame immergée, l'aire ΔS balayée par le piston pour maintenir la pression constante pendant les opérations :

$$t_p = \frac{\delta_i}{\delta} = \frac{\Delta S}{\Delta S_i} .$$

La lame prélève à la descente, restitue à la remontée.

La valeur de t_p ainsi déterminée est d'environ 100 p. 100 pour les pressions superficielles correspondant au liquide lâche, d'environ 60 p. 100 pour les pressions superficielles correspondant au liquide serré.

Si l'on applique à la couche déposée et à la couche prélevée pour une même valeur de la concentration de la couche sous-jacente la relation de Gibbs, on peut écrire :

$$\delta = \frac{1}{kT} \frac{dp}{dlnc/A}$$

$$\delta_i = \frac{1}{kT} \frac{dp_i}{dlnc/A}$$

d'où :

$$\frac{\delta}{\delta_i} = \frac{dp}{dp_i} .$$

La détermination des tangentes aux courbes $p_i - c/A$ dans un domaine de pression étendu de part et d'autre du point anguleux a montré que le rapport calculé $\frac{dp_i}{dp}$ est du même ordre de grandeur que le rapport des valeurs δ_i et δ mesurées directement : 95 p. 100 dans la région liquide lâche, 55 à 60 p. 100 dans la région liquide serré.

(La relation $\frac{\delta_i}{\delta} = \frac{dp_i}{dp}$ permet de construire l'isotherme $p_i - \sigma_i$ à partir des courbes $p = f(c/A)$ et $p_i = f(c/A)$.)

La figure 40 montre les points expérimentaux et les points calculés ; la correspondance est assez satisfaisante étant données la faible précision des mesures expérimentales et la difficulté de tracer des tangentes.

On peut donc considérer que le *prélèvement correspond à une adsorption à partir de la solution sous-jacente, adsorption* qui se fait par l'intermédiaire de la couche étalée et qui obéit à la relation de Gibbs, tout à fait analogue à l'adsorption qui se fait à partir d'une solution.

BIBLIOGRAPHIE

(1) R. Ablett. — *Phil. Mag.*, 1923, **46**, 244.
(2) N. K. Adam et Jessop. — *J. Chem. Soc.*, 1925, 1865.
(3) Bangham et Razouk. — *Trans. Far. Soc.*, 1947, **33**, 1459.
(4) D. G. Dervichian. — *J. Phys. Rad.*, 1935, **6**, 221.
(5) D. G. Dervichian et Ferreira-Denard. — *C. R. Ac. Sc.*, 1952, **234**, 730.
(6) A. Dognon et M. Abribat. — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1941, **23**, 62.
(7) E. Duclaux. — *Ann. Chim. Phys.*, 1878, **13**, 5e série, 76.
(8) Dupré. — *Théorie Mécanique de la Chaleur*, 1869, 369.
(9) F. M. Fowkes et W. O. Harkins. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 3377.
(10) Freundlich. — *Kapellarchemie*, 1930.
(11) A. Frumkin. — *Zeits. Phys. Chem.*, 1925, **116**, 466.
(12) J. Guastalla. — *C. R. Ac. Sc.*, 1949, **228**, 820.
(13) J. Guastalla. — *J. Chim. Phys.*, 1952, **49**, n° 5.
(14) J. Guastalla. — *J. Chim. Phys.*, 1954, **51**, n° 10.
(15) J. Guastalla et L.-P. Guastalla. — *C. R. Ac. Sc.*, 1948, **226**, 2054.
(16) L.-P. Guastalla et J. Guastalla. — *Mém. Serv. Chim. État*, 1948, **34**.

(17) J. Guastalla et L.-P. Guastalla. — *C. R. 2e Réunion Chim. Phys.*, Paris, 1952.
(18) L.-P. Guastalla. — *C. R. Ac. Sc.*, 1950, **230**, 824.
(19) L.-P. Guastalla. — *C. R. Ac. Sc.*, 1952, **234**, 2051.
(20) L.-P. Guastalla. — *Mém. Serv. Chim. État*, 1952, **37**, 45.
(21) L.-P. Guastalla. — *C. R. Ac. Sc.*, 1952, **235**, 941.
(22) L.-P. Guastalla et J. Guastalla. — *Mém. Serv. Chim. État*, 1953. **38**.
(23) L.-P. Guastalla et J. Guastalla. — *C. R. Ac. Sc.*, 1955, **240**, 425.
(24) W. D. Harkins. — *The physical chemistry of surface films*, 1952.
(25) W. D. Harkins et T. F. Anderson. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 2189.
(26) W. D. Harkins et F. M. Fowkes. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 1511.
(27) W. D. Harkins et Livingston. — *J. Chem. Phys.*, 1942, **10**, 342.
(28) I. Langmuir. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1917, **39**, 1848.
(29) J. W. McBain et C. W. Humphreys. — *J. Phys. Chem.*, 1932, **36**, 300.
(30) R. Matalon. — *Thèse de Doctorat*, 1948.
(31) Milner. — *Phil. Mag.*, 1907, **13**, 96.
(32) A. M. Pozner, Anderson et Alexander. — *J. Coll. Sci.*, 1952, **7**, no 6, 623.
(33) Lord Rayleigh. — *Phil. Mag.*, 1890, **30**, 397.
(34) Szyszkowski. — *Zeits. Phys. Chem.*, 1928, **64**, 385.
(35) L. Terminassian-Saraga. — *J. Chim. Phys.*, 1955, **52**, nos 1-2-3.
(36) Traube. — *Annalen*, 1891, **265**, 27.
(37) A. F. H. Ward. — *Trans. Far. Soc.*, 1946, **42**, 398.
(38) Wilhelmy. — *Ann. Physik*, 1902, **9**, 475.
(39) Young. — *Phil. Trans.*, 1805.

Imprimé avec les *Annales de Physique*. *Le Gérant* : G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1960, 1er TRIMESTRE, No D'ORDRE 3380, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, No 4035. — 2-1960.

LES NOYAUX DE NOMBRE DE MASSE A ET DE NOMBRE DE CHARGE Z IMPAIRS DE LA RÉGION OÙ A EST VOISIN DE 190 [1]

Par Louis FEUVRAIS

INTRODUCTION

Dans les régions où les nombres de protons et de neutrons sont des nombres magiques, la forme d'équilibre des noyaux est sphérique, et les niveaux de particules sont ceux du modèle en couches [34].

Au contraire, loin des nombres magiques, les nucléons occupant des couches non remplies sont couplés au cœur du noyau. Celui-ci se déforme, et sa rotation comme un tout donne naissance à des mouvements collectifs n'affectant pas la structure intrinsèque. Les niveaux collectifs sont bien décrits par le modèle unifié de Bohr-Mottelson [8], tandis que les niveaux de particules sont en accord avec les calculs de Nilsson pour un potentiel sphéroïdal [42].

Dans les régions intermédiaires, pour lesquelles la déformation des noyaux est moyenne, on doit s'attendre à une situation plus complexe dépendant essentiellement de la force du couplage, et il était intéressant de rechercher si la limite de la validité de l'un ou de l'autre modèles nucléaires cités pouvait être définie. Ainsi, pour les noyaux dont le nombre de neutrons passe de 88 à 90 (A voisin de 150), il se produit une brusque variation de leurs propriétés : l'énergie du premier niveau collectif excité varie, ainsi que la section efficace d'excitation coulombienne. Cette discontinuité indique le passage de la forme presque sphérique ($Z \sim 50$, $N \sim 82$) à la forme ellipsoïdale.

Le but de ce travail a été de préciser si le passage inverse existe lorsque l'on se rapproche de la région des nombres magiques $Z = 82$, $N = 126$, et nous nous sommes attachés à établir ou à préciser les schémas des niveaux excités de trois noyaux de la région où A est

(1) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences physiques et soutenue le devant la Commission d'examen.

voisin de 190 : 77 Ir 191, 77 Ir 193 et 79 Au 197 qui nous semblaient particulièrement intéressants.

L'étude expérimentale (chapitres II et III) repose essentiellement sur la mesure directe du coefficient de conversion des rayonnements γ, rendue possible grâce à la luminosité et au pouvoir de résolution (0,6 p. 100) du spectromètre β à lentille magnétique épaisse dont nous disposions au Laboratoire de Synthèse Atomique du C. N. R. S. Cette détermination a nécessité, pour plusieurs rayonnements, l'aménagement de cet appareil de façon à pouvoir réaliser des mesures en coïncidence entre les particules comptées en arrière de la source et les électrons sélectionnés dans le spectromètre β. En outre, la mesure de la vie des niveaux, grâce à un montage en coïncidences rapides dû à M. Spighel [50] a fourni des résultats complémentaires concernant la nature des rayonnements γ, tout en précisant leur position relative.

Nous rappellerons au chapitre premier la définition des grandeurs nucléaires caractéristiques nécessaires à la compréhension de ce travail ainsi que leurs expressions résultant de l'adoption d'un modèle nucléaire. En vue d'établir si la discontinuité à laquelle on peut s'attendre existe, nous ferons au chapitre IV une comparaison avec les données expérimentales concernant les noyaux de la région où A est voisin de 190.

CHAPITRE PREMIER

Généralités sur le modèle en couches et sur le modèle unifié de Bohr-Mottelson-Nilsson

1) **Niveaux de particules.** — Dans le modèle nucléaire en couches, chaque nucléon se meut indépendamment des autres dans un potentiel moyen à symétrie sphérique décrivant l'interaction de ce nucléon avec tous les autres [34].

Le schéma de la figure 1 indique, pour $50 < Z < 82$, la succession des niveaux proposée par Klinkenberg [24], d'après le modèle en couches et tenant compte du couplage spin-orbite et des données expérimentales.

Chaque niveau contient $(2j+1)$ protons de moment angulaire total $\vec{j}$.

Dans le cas d'une grande déformation, où l'on peut considérer que les mouvements collectifs du noyau n'affectent pas les mouvements intrinsèques des nucléons, la fonction d'ondes du noyau peut être choisie de la forme [42] :

$$\psi = \chi \cdot \varphi_{\text{vib.}} \cdot \mathfrak{D}_{\text{rot.}} \tag{1}$$

— χ représente le mouvement intrinsèque des nucléons dans un champ déformé, mais statique ;

— $\varphi_{vib.}$ décrit les vibrations du noyau autour de sa position d'équilibre ;

— $\mathfrak{D}_{rot.}$ représente le mouvement rotationnel de l'ensemble.

D'après les résultats expérimentaux, la déformation des noyaux présente une symétrie axiale, et Nilsson a calculé les états d'énergie des particules dans un potentiel sphéroïdal [42]. Des calculs conduisant à des résultats sensiblement analogues ont été effectués par Gottfried [19].

Cette déformation est caractérisée par un paramètre δ défini à partir du moment quadrupolaire intrinsèque Q_0 (défini plus loin) par la relation :

$$Q_0 \simeq 0{,}8 . Z . R^2 . \delta . (1 + 2/3\delta) \tag{2}$$

avec :

$$R = 1{,}2 . A^{1/3} . 10^{-13} \text{ cm.}$$

δ est de l'ordre de l'excentricité de l'ellipsoïde.

Le hamiltonien utilisé par Nilsson est de la forme :

$$H = H_0 + C\vec{l}.\vec{s} + D.\vec{l}^2,$$

H_0 contient un terme $\bar{\bar{H}}_0$ à symétrie sphérique, et un terme H_δ fonction de la déformation δ et représentant le couplage de la particule à l'axe nucléaire.

Le terme $C\vec{l}.\vec{s}$ tient compte du couplage spin-orbite, et $D.\vec{l}^2$ est une interpolation entre un potentiel d'oscillateur et un potentiel à puits carré, et abaisse l'énergie des états de grand moment angulaire. Les paramètres C et D sont choisis de façon à retrouver, pour $\delta = 0$, la séquence du modèle en couches.

Le potentiel étant sphéroïdal, seule la projection du moment angulaire total du nucléon sur l'axe nucléaire est une constante du mouvement, désignée par le nombre quantique Ω_p, et la déformation du noyau lève la dégénérescence en j_z des niveaux du modèle en couches : à chacun de ces niveaux contenant $(2j + 1)$ particules de moment angulaire total $\vec{j}$ correspondent $(j + 1/2)$ orbites une fois dégénérées, contenant chacune deux particules avec $\pm \Omega_p$, et dont la parité est définie par $j . \Omega_p$ peut prendre les valeurs $j, j - 1, \ldots, 1/2$ (fig. 2).

Chacune de ces orbites est caractérisée par N, n_z, Λ, Σ; N est le nombre quantique principal, n_z est le nombre d'oscillations suivant l'axe de symétrie du noyau. Λ et Σ caractérisent respectivement les projections du moment orbital et du spin du nucléon sur l'axe du noyau.

Pour chaque orbite ainsi définie, les états avec des j et l différents, mais avec même Ω_p et même parité sont couplés. Il en résulte que la fonction d'ondes propre à une orbite est composée de plusieurs fonctions d'ondes partielles chacune affectée d'un coefficient $a_{l\Lambda}$. Ces derniers, fonctions de la déformation δ, ont été calculés par Nilsson.

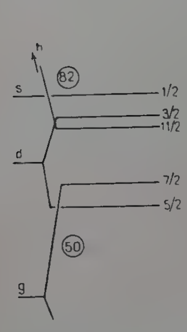


Fig. 1. — Niveaux d'énergie pour $50 < Z \leqslant 82$, pour un potentiel sphérique (d'après Klinkenberg).

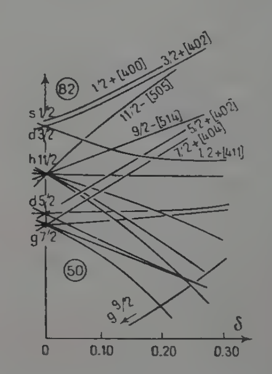


Fig. 2. — Niveaux d'énergie pour $50 < Z \leqslant 82$, en fonction de la déformation, pour un potentiel sphéroïdal (d'après Nilsson) [39].

2) **Niveaux collectifs.** — Dans la région des nombres magiques, où la forme d'équilibre des noyaux est sphérique, on peut s'attendre à des modes d'excitation collectifs résultant de la vibration de la surface autour de sa position d'équilibre.

En ce qui concerne plus particulièrement les noyaux A-impair de cette région, on possède peu de données expérimentales. Cependant, en raison de la faible déformabilité de telles structures, l'énergie du premier niveau excité de vibration est élevée (de l'ordre de 1 MeV).

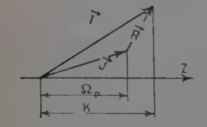


Fig. 3. — Couplage du moment angulaire intrinsèque $\vec{j}$ et du moment angulaire collectif $\vec{R}$, dans le cas d'une grande déformation.

Si le noyau est déformé, le moment angulaire total $\vec{I}$ est composé de $\vec{j}$, résultant du mouvement intrinsèque des nucléons, et de $\vec{R}$, engendré par la rotation du noyau comme un tout (fig. 3).

Pour le niveau fondamental d'une famille de rotation, le mouvement a lieu autour d'un axe perpendiculaire à l'axe de symétrie, et

$I_0 = \Omega_p = K$ (pour $K \neq 1/2$). La séquence des spins est $I = I_0$, $I_0 + 1$, ... les énergies correspondantes ayant pour valeur :

$$(3) \qquad E_I = \hbar^2/2\mathfrak{J}[I(I+1) + a(-1)^{I+1/2}(I+1/2)\delta_{K,1/2}];$$

la parité de ces niveaux est celle du niveau fondamental.

$\mathfrak{J}$, moment d'inertie de la matière nucléaire, est compris entre celui d'un corps rigide en rotation et l'estimation hydrodynamique de Bohr et Mottelson.

Le deuxième terme entre crochets n'intervient que lorsque la famille de rotation est construite sur un niveau de particules avec $\Omega_p = 1/2$, et tient compte du découplage partiel qui intervient dans ce cas entre la particule impaire et le mouvement rotationnel. Ce terme peut même entraîner l'inversion de la séquence des spins citée plus haut.

L'estimation du facteur de découplage peut être effectuée à partir des coefficients $a_{l\Lambda}$ [42].

3) **Probabilités de transition** γ. — La probabilité d'émission d'une radiation de nature électrique E ou magnétique M de moment angulaire L et d'énergie $\hbar\omega$ est donnée par [6] :

$$(5) \qquad P_{(E\text{ ou }M)}(L) = \frac{8\pi}{\hbar} \cdot \frac{L+1}{L[(2L+1)!!]^2} \cdot \left(\frac{\omega}{c}\right)^{2L+1} \cdot B_{(E\text{ ou }M)}(L).$$

Le terme B(L), probabilité réduite de la transition, dépend des détails de la structure nucléaire, et a pour expression :

$$(6) \qquad B_{(E\text{ ou }M)}(L) = |<\psi_f|\mathcal{M}_{LM}^{E\text{ ou }M}|\psi_i>|^2$$

$\mathcal{M}_{LM}^{E\text{ ou }M}$ sont les opérateurs multipolaires liés à l'hamiltonien d'interaction dans la transition s'effectuant entre les états initial et final du noyau, définis par les fonctions d'ondes ψ_i et ψ_f. L'estimation de $B_{(E\text{ ou }M)}(L)$ nécessite donc l'adoption d'un modèle nucléaire.

Pour le modèle en couches, la formule de Weisskopf, obtenue à partir du modèle à particule indépendante, est utilisée [6] ; Weisskopf considère la transition d'un seul proton dans un potentiel central, entre deux états de moments angulaires I_i et I_f. En adoptant un potentiel constant à l'intérieur du noyau sphérique, et nul à l'extérieur, Moszkowski donne, pour les transitions M1 et E2, les formules condensées suivantes [38] :

$$(7) \quad \begin{cases} P(M1) = 2{,}8 \cdot 10^{13} \cdot E\gamma^3 \cdot S\,\mathrm{sec}^{-1} \\ P(E2) = 1{,}6 \cdot 10^{8} \cdot E\gamma^5 \cdot A^{4/3} \cdot S\,\mathrm{sec}^{-1} \end{cases}$$

avec E_γ en MeV. Le facteur statistique S, qui résulte de l'intégration de la composante angulaire de la fonction d'ondes, est de l'ordre de

l'unité [38]. Le moment angulaire L de la radiation doit satisfaire la condition :

(8) $$| I_i - I_f | \leqslant L \leqslant I_i + I_f.$$

Dans le cas d'un noyau déformé, le calcul de la probabilité d'une transition de particule s'effectue à partir de (6), à condition d'utiliser pour ψ_i et ψ_f les fonctions d'ondes de Nilsson pour un potentiel sphéroïdal ; l'expression donnée par cet auteur [42] pour $B_{ML}(L, I \to I')$ est la suivante :

$$B_{M}(L, I \to I') = \left(\frac{e\hbar}{2Mc}\right)^2 \cdot \left(\frac{\hbar}{M\omega_0}\right)^{L-1} \cdot \frac{2L+1}{12\pi}.$$

(9) $$\left\{ \begin{array}{l} | < I, L, K, K' - K \mid I, L, I', K' > \\ \qquad + b_{ML}(-)^{I'+K'} < I, L, K, -K' - K \mid I, L, I', -K' > |^2 . G^2_{ML} \end{array} \right.$$

Les coefficients b_{ML} et G_{ML} qui résultent du couplage des états avec différents l et j, mais même Ω_p, peuvent être obtenus à partir des coefficients $a_{l\Lambda}$; cette estimation nécessite un long calcul, et suppose connues la déformation du noyau ainsi que les orbites entre lesquelles s'effectue la transition. Les règles de sélection portent sur Ω, Λ, Σ, n_z, et sont données par Alaga [1] ; une règle de sélection supplémentaire s'applique à la projection de $\vec{I}$ sur l'axe nucléaire :

(10) $$| K_f - K_i | = | k | \leqslant L,$$

le degré d' « interdiction K » étant caractérisé par :

$$\nu = | k | - L.$$

Pour les transitions qui sont permises par rapport à tous les nombres quantiques précités, et qui vérifient (8) et (10), le modèle en couches et le modèle unifié donnent des résultats sensiblement analogues ; si la transition est interdite par rapport aux nombres quantiques Λ, Σ, N, ou n_z, elle n'est pas vraiment interdite, mais ralentie et, dans ce cas, le modèle unifié donne pour la probabilité de transition une valeur inférieure à la valeur obtenue à partir du modèle en couches. Le facteur d'inhibition dépend du degré d'interdiction : une violation du premier ordre des règles de sélection pour l'un de ces nombres quantiques amène un facteur d'inhibition de l'ordre de 10 à 100.

Les transitions entre deux niveaux $(I + 1) \to I$ d'une famille de rotation sont de nature M1 + E2, avec les probabilités [8] :

(11) $$\left\{ \begin{array}{l} B(E2) = 15/16\pi . Q_0^2 < I+1, 2, K, 0 \mid I+1, 2, I, K>^2 \\ B(M1) = 3/16\pi . \left(\frac{\hbar}{2Mc}\right)^2 . K^2 . (g_\Omega - g_R)^2 < I+1, 1, K, 0 \mid I+1, 1, I, K>^2 \end{array} \right.$$

— g_R est le rapport gyromagnétique associé avec le mouvement de la surface ; en supposant le mouvement collectif décrit en termes d'un

flot irrationnel de la matière nucléaire uniformément chargée, sa valeur est voisine de Z/A ;

— g_Ω est associé avec le mouvement intrinsèque des nucléons, et peut être calculé pour les fonctions d'ondes χ à partir des coefficients a_{l_Λ} [42].

Formule d'Alaga [2]. — Dans le cas de noyaux déformés, la fonction d'ondes peut se mettre sous la forme (1) ; le calcul de $B(I_i \rightarrow I_f)$ nécessite une intégration de $\mathfrak{D}$ sur les angles d'Euler, qui se réduit à un facteur géométrique dépendant de I, K, L, et à une intégration de χ entre les états initial et final ; si l'on compare la probabilité de transition pour l'émission d'une radiation avec L donné, d'un état i à différents états f, f' ... d'une famille de rotation, le facteur résultant des fonctions d'ondes intrinsèques est le même, et :

$$\text{(12)} \qquad \frac{B(L, I_i \rightarrow I_f)}{B(L, I_i \rightarrow I_{f'})} = \frac{< I_i, L, K_i, K_f - K_i \mid I_i, L, I_f, K_f >^2}{< I_i, L, K_i, K_f - K_i \mid I_i, L, I_f', K_f >^2}$$

Pour une transition β, la valeur de L est définie par Alaga [2] en fonction des opérateurs de cette transition : pour un ordre multipolaire L donné ainsi défini, la valeur de ft pour la transition est inversement proportionnelle à B(L).

4) **Moments magnétiques.** — Le moment magnétique d'un nucléon en mouvement dans un potentiel sphérique est [34] :

$$\text{(13)} \qquad \mu = j\left[g_l \pm \frac{1}{2l+1}(g_s - g_l)\right], \quad j = l \pm 1/2.$$

g_s et g_l étant respectivement les rapports gyromagnétiques pour le mouvement intrinsèque et le mouvement orbital du nucléon.

Si le noyau est déformé, le couplage de la surface nucléaire aux mouvements des nucléons contribue au moment magnétique qui devient [8] (pour $I = \Omega_p = K \neq 1/2$) :

$$\text{(14)} \qquad \mu = \frac{I}{I+1}[g_\Omega I + g_R]$$

Le cas $I = \Omega_p = K = 1/2$ fait intervenir des termes supplémentaires fonctions du facteur de découplage.

D'après (11) et connaissant Q_0, le rapport des probabilités de désexcitation B(E2)/B(M1) d'un niveau de rotation permet le calcul de la quantité $\mid g_\Omega - g_R \mid$ qui, associée à la valeur expérimentale de μ, donne, d'après (14), g_Ω et g_R.

5) **Moments quadrupolaires.** — Un proton non couplé, de moment angulaire total $\vec{j}$, en mouvement dans un potentiel sphérique, engendre un moment quadrupolaire [34] :

$$\text{(15)} \qquad Q = -\frac{2j-1}{2(j+1)} \cdot < r^2 >$$

La valeur moyenne adoptée pour le carré du rayon r de l'orbite de ce proton est égale à $3/5\ R_0^2$.

Dans un noyau déformé, la participation de la surface engendre un moment quadrupolaire Q_s plusieurs fois égal au moment induit par une simple particule, et le moment observé est de la forme [8] :

$$Q_{\text{observé}} = Q_s + Q_p,$$

où Q_p est la participation de la particule impaire. $Q_{\text{observé}}$, qui est en fait le moment quadrupolaire apparent, est différent du moment quadrupolaire intrinsèque Q_0 mesuré par rapport à l'axe nucléaire, en raison de la rotation du noyau comme un tout. Le rapport $Q_{\text{observé}}/Q_0$ donne une idée de la force du couplage ; dans le cas d'un noyau très déformé (couplage fort) :

$$Q_{\text{observé}}/Q_0 = \frac{I}{I+1} \cdot \frac{2I-1}{2I+3} \tag{16}$$

Q_0 peut être déterminé à partir de la section efficace d'excitation coulombienne [3], ou, d'après (11), à partir de la mesure absolue de la probabilité de désexcitation P(E2) d'un niveau rotationnel.

CHAPITRE II

Étude de la désintégration de 76 Os 191 et de 76 Os 193

L'osmium naturel compte sept isotopes stables : Os 184 (0,018 p. 100), Os 186 (1,59 p. 100), Os 187 (1,64 p. 100), Os 188 (13,3 p. 100), Os 189 (16,1 p. 100), Os 190 (26,4 p. 100), Os 192 (41 p. 100) [41] ; les radio-éléments suivants seront produits lors de l'irradiation de l'osmium naturel en neutrons thermiques :

— Os 185 ($T_{1/2}$ = 97 jours),
— Os 191 ($T_{1/2}$ = 15 jours),
— Os 193 ($T_{1/2}$ = 31 heures).

La séparation isotopique n'a pas été possible jusqu'ici, en raison de la toxicité des composés d'osmium.

76 Os 185 se désintègre par capture K vers 75 Re 185, tandis que 76 Os 191 et 76 Os 193 se désintègrent par radio-activité β^- vers 77 Ir 191 et 77 Ir 193 respectivement.

A. — Etude de la désintégration de 76 Os 191 ($T_{1/2} \doteq 15$ jours).

Historique. — Les travaux antérieurs [25] [37] [54] indiquent l'existence d'un spectre β^- d'énergie maximum voisine de 140 keV, associé à deux rayonnements γ de 42 keV et de 129 keV. La présence de raies de conversion de ces photons masque presque totalement le spectre β, et rend difficile la détermination de la surface relative de ces raies. Ainsi, le rapport K/L pour le photon de 129 keV a pour valeur suivant les auteurs : 2,2 [54] ; 2,1 [25] ; 3,9 [5] ; 2,1 [28] ; 3,0 [11].

Les valeurs trouvées expérimentalement pour le coefficient de conversion du photon de 129 keV dans la couche K montrent également une grande dispersion : 1,36 [25] ; 3,2 [22] ; 2,1 [15] ; 1,36 [54] ; 2,9 [29].

Kondaiah observe des coïncidences entre le spectre β^- et les électrons de conversion du photon de 42 keV ; d'autre part, Swann et Hill [54] mesurent au spectrographe à plaques les intensités relatives des raies de conversion de ce rayonnement dans les couches L_1, L_2, L_3 : $L_1/L_2/L_3 = 0/0,8/1,0$, compatibles avec une nature E2 ou E3.

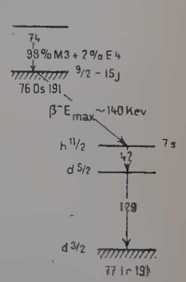


Fig. 4. — Schéma de désintégration de 76 Os 191, d'après [37].

La découverte par Mihelich [37] d'un état isomérique de 7 secondes infirme les coïncidences trouvées par Kondaiah, et la nature E3 est attribuée au photon de 42 keV, malgré le léger désaccord qui subsiste entre le rapport expérimental $L_1/L_2/L_3$ et les valeurs théoriques de Rose [49] pour un rayonnement E3 : $L_1/L_2/L_3 = 0/1,0/1,0$.

D'après la valeur du log *ft* voisine de 5, la transition β^- est permise et, en adoptant pour le niveau à 171 keV le spin et la parité 11/2 — prédits par le modèle en couches, le spin du niveau fondamental de Os 191 est supérieur ou égal à 9/2 (fig. 4). Il est donc peu probable que les désintégrations β peuplent le niveau fondamental ou le niveau 5/2 + de Ir 191.

Or il existe un désaccord expérimental entre l'intensité des deux rayonnements γ [54] : la transition de 129 keV est deux fois plus intense que celle de 42 keV, ce qui reviendrait à admettre l'existence de deux composantes β d'intensités sensiblement égales.

Nous avons repris cette étude à l'aide d'un spectromètre β à bon pouvoir de résolution, afin de préciser en particulier l'énergie maximum et la complexité du spectre β^-, le rapport K/L et le coefficient de conversion du photon de 129 keV, ainsi que la nature du photon de 42 keV.

Dispositif expérimental. — L'appareil utilisé est le spectromètre à lentille magnétique épaisse du Laboratoire de Synthèse Atomique du C. N. R. S. à Ivry, construit par P. Hubert (20). Ce spectromètre sans fer, dont la chambre cylindrique a une longueur de 939 mm et un diamètre intérieur de 242 mm, possède trois jeux de diaphragmes correspondant chacun à un pouvoir de résolution et à un pouvoir collecteur : pour ce travail, où nous recherchons surtout une bonne séparation des raies d'électrons de conversion, le pouvoir de résolution de 0,6 p. 100 est adopté, auquel correspond un pouvoir collecteur de $1,4 \cdot 10^{-2}$. Le courant qui traverse les bobines, produit par une génératrice à excitation indépendante, est stabilisé à 0,1 p. 100.

Le détecteur est un compteur à bille de verre. La fenêtre, démontable, a un diamètre de 20 mm et est constituée par une feuille de Formvar de 40 $\mu g/cm^2$, résultant de la superposition de deux feuilles de 20 $\mu g/cm^2$ recueillies successivement sur l'eau : l'épaisseur de ces feuilles est déterminée au moyen de la méthode colorimétrique de Kubota [26], basée sur le principe des lames minces.

La fenêtre est soutenue par une grille composée de fils de nylon dont le diamètre est de l'ordre de 1/100 mm ; son épaisseur correspond au parcours d'électrons de 4 keV. L'absorption des électrons dans la fenêtre du compteur et dans la source est déterminée en comparant les courbes de Fermi expérimentales obtenues avec notre dispositif pour Co 60 (E_β max = 310 keV) et pour S 35 (E_β max = 167 keV) aux droites de Fermi théoriques correspondantes, en admettant que ces transitions β ont une forme permise. Pratiquement, la perte du taux de comptage est négligeable pour les électrons d'énergie supérieure à 25 keV.

Le compteur est rempli d'un mélange de 1,1 cm de formiate d'éthyle et de 1,5 cm d'argon et demeure, pendant les mesures, en communication avec une réserve d'un litre du mélange. La linéarité de la valeur de $H\rho$ (gauss-cm) en fonction du courant dans les bobines du spectromètre a été vérifiée à l'aide des raies de conversion interne des photons suivants :

661 keV (Cs 137) ; 411 keV (Au 198) ; 280 keV (Hg 203) ; 129 keV (Os 191) ; 42 keV (Os 191).

Préparation des sources. — L'osmium naturel se présente sous forme de poudre métallique très fine. L'osmium spectroscopiquement pur est irradié pendant une semaine au flux de $2 \cdot 10^{12}$ neutrons/cm².sec. à la pile P2 de Saclay, afin d'éviter une formation trop importante de Os 185. L'étude est faite après décroissance de Os 193.

L'obtention des sources n'est pas possible par la méthode de sublimation à l'air ou par projection cathodique. Cependant, la poudre d'osmium en suspension dans l'acide nitrique permet, par simple dépôt sur une feuille de LC 600 d'environ 10 $\mu g/cm^2$, d'obtenir des

sources donnant des résultats très satisfaisants. Ces sources ont un diamètre de l'ordre de 2 mm et une masse, déterminée d'après l'intensité du spectre β^- de Os 191, voisine de 100 μg/cm². Elles sont mises à la masse par un fil de tungstène de 1/100 mm et recouvertes d'une feuille de LC 600 de l'ordre de 10 μg/cm², afin d'éviter toute contamination de la chambre du spectromètre.

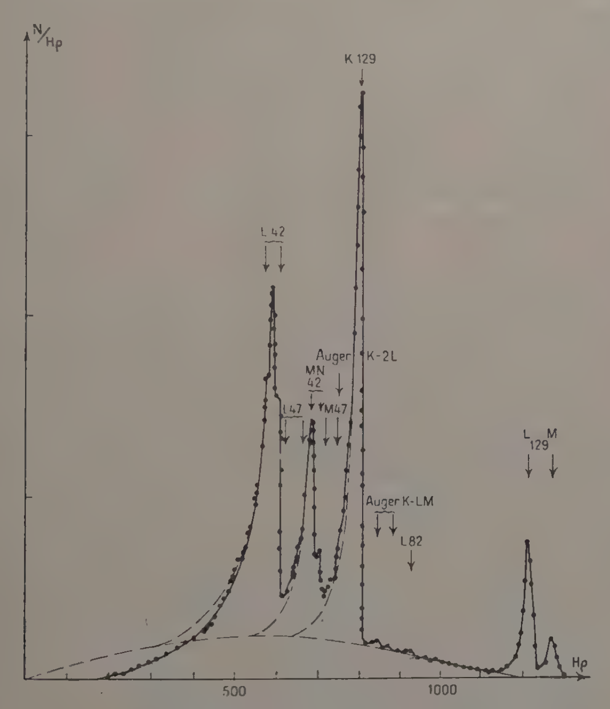


Fig. 5. — Spectre β^- et électrons de conversion observés dans la désintégration de 76 Os 191.

Étude du rayonnement β. — Le spectre β obtenu (fig. 5) présente une partie importante qui n'est pas perturbée par les raies de conversion. En considérant ce spectre simple et de forme permise, d'après le log *ft* voisin de 5, la droite de Fermi construite à partir de cette portion de spectre conduit à E_β max $= 125 \pm 3$ keV, valeur inférieure à l'énergie maximum donnée par [25], voisine de 140 keV. Elle permet de tracer par extrapolation la forme du spectre β^- (fig. 5).

Les raies de conversion du photon de 42 keV dans les couches L, M et N et du photon de 129 keV dans les couches K, L et M sont séparées de façon satisfaisante. La surface des raies de conversion (L + M + N)

du photon de 42 keV est égale à la surface du spectre tracé par extrapolation, ce qui permet les conclusions suivantes :

a) le photon de 42 keV est pratiquement entièrement converti en bon accord avec une nature E3 (α_L voisin de 5 000) ;

b) les raies de conversion du photon de 42 keV dans les couches L_1, L_2 et L_3 sont absorbées de façon négligeable dans la fenêtre du compteur et dans la source ;

c) le spectre β aboutit dans sa totalité au niveau à 171 keV ; aucune composante ne peuple donc le niveau à 129 keV, et les rayonnements de 42 keV et de 129 keV sont en cascade.

La comparaison de l'intensité de la raie de conversion du photon de 129 keV dans la couche K à l'intensité du spectre β permet la mesure directe du coefficient de conversion α_K 129.

Un examen minutieux des régions situées entre ces raies met en évidence :

a) la présence de plusieurs bosses situées entre les raies de conversion L42 et M42 d'une part, et M42 et K129 d'autre part ; leur position sur le flanc de raies plus intenses rend difficile leur décomposition ;

b) la présence d'une bosse ayant une énergie voisine de 70 keV. Cette région est celle des électrons Auger K-2M ; cependant, d'après Burhop [9], l'intensité des raies Auger K-2M doit être très inférieure à celle des raies Auger K-LM indiquées sur la figure 5.

La raie d'énergie voisine de 70 keV n'est donc pas attribuée aux électrons Auger K-2M.

La désintégration par capture K de 78 Pt 191 vers 77 Ir 191 révèle la présence d'un photon de 82 keV [18] qui, observé par excitation coulombienne [5], aboutit probablement au niveau fondamental ; d'après cette remarque, nous donnons aux raies *a*) et *b*) l'interprétation suivante :

1. Les raies *a*) résultent de la conversion dans les couches L et M respectivement d'un photon de 47 keV, transition entre les niveaux à 129 keV et à 82 keV ;

2. La raie *b*) est la raie de conversion du photon de 82 keV dans les couches L. La raie de conversion de ce photon dans la couche K (énergie voisine de 6 keV) n'a pu être mise en évidence ; une très faible bosse pouvant correspondre à sa conversion dans la couche M a cependant pu être décelée.

D'après Dubey et al. [15], les raies de conversion observées dans la région Auger K-LM et K-2M résulteraient de la conversion dans les couches L et M d'un photon de 74 keV provenant de la désintégration par capture K de Os 185 ; or, N. Marty et al. [33] ne confirment pas l'existence de ce rayonnement signalé par plusieurs auteurs [48] [32].

S'il existe, il est, d'après [33], beaucoup moins intense qu'un photon de 160 keV provenant également de la désintégration de Os 185 ; le fait que nous ne mettions pas en évidence les raies de conversion du photon de 160 keV semble exclure l'interprétation de Dubey et al.

Une source de faible épaisseur est préparée en vue de déterminer les intensités relatives des raies de conversion dans les couches L_1, L_2 et L_3 du photon de 42 keV. En tenant compte de la dissymétrie de ces raies due à l'absorption des électrons dans la source, nous obtenons $L_1/L_2/L_3 = 0{,}1/1{,}0/1{,}0$, résultats en excellent accord avec

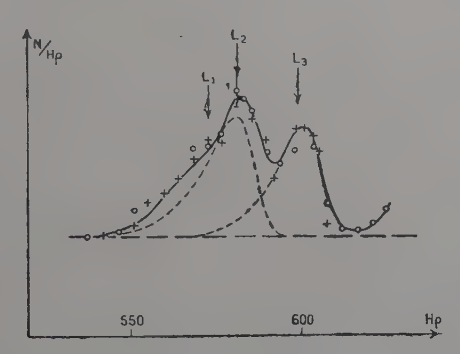


Fig. 6. — Raies de conversion du photon de 42 keV dans les couches L_1, L_2, L_3.

les valeurs théoriques de Rose pour la conversion d'un photon E3 de cette énergie, et en accord satisfaisant avec les valeurs expérimentales de Swann et Hill (fig. 6).

Étude du rayonnement γ. Le spectromètre γ utilisé est du type classique, le détecteur étant un cristal de INa de 25 mm sur 3 mm à fenêtre de béryllium.

Sur le spectre obtenu, nous observons le pic photoélectrique du photon de 129 keV avec, vers 100 keV, son pic d'échappement, ainsi que la raie dissymétrique X_K avec son pic d'échappement et, vers 10 keV, la raie X_L.

Le photon de 42 keV n'apparaît pas en comptage simple ; le taux des coïncidences entre le pic photoélectrique du photon de 129 keV et la région comprenant les photons d'énergie voisine de 42 keV indique que le coefficient de conversion du photon de 42 keV est supérieur à 1 000, en accord avec sa nature E3.

La très faible intensité des rayonnements γ de 82 keV et de 47 keV n'a pas permis de vérifier s'ils étaient en coïncidence.

Le tableau I résume les différents résultats expérimentaux :

TABLEAU I

Spectre β^-	Photon de 42 keV	Photon de 47 keV	Photon de 82 keV	Photon de 129 keV
$E_{max} = 125 \pm 3$ keV log $ft \sim 5$	$L_1/L_2/L_3 \equiv 0/1,0/1,0$ $e_L/e_{M+N} \sim 2,5$	$\bar{e_L}$ et $\bar{e_M}$ observés	$\bar{e_L}$ et $\bar{e_M}$ observés	$\alpha_K = 1,73 \pm 0,05$ K/L/M $\equiv 100/22/8,3$. L_1 prédominant ; nature : 30 p. 100 E2 + 70 p. 100 M1

Conclusions. — Pour le noyau de 77 Ir 191 la déformation déduite de la valeur expérimentale de Q_0 (tableau IX) est égale à 0,12 ; pour cette déformation, le 77e proton peut occuper les orbites 3/2 + [402], 1/2 + [400], ou 11/2 — [505] (fig. 2), pouvant donner lieu à compétition pour le niveau fondamental ; le spin 3/2 mesuré pour ce dernier [55] est en faveur de la configuration 3/2 + [402].

Le niveau à 129 keV, peuplé par excitation coulombienne [5], et se désexcitant par un photon contenant, d'après notre résultat, une proportion importante de rayonnement E2, est le premier niveau collectif excité. Le rapport P(E2)/P(M1) obtenu pour cette transition d'après α_K est indépendant de la vie moyenne de ce niveau et permet, connaissant Q_0 et μ, l'estimation de g_Ω et de g_R ; les valeurs ainsi déterminées :

$$(g_R)_{\text{expérim.}} = 0,25 \text{ et } (g_\Omega)_{\text{expérim.}} = 0,007$$

sont en désaccord avec les prévisions théoriques, qui sont respectivement 0,40 et — 0,25.

La nature E3 du photon de 42 keV entraîne pour le niveau à 171 keV la configuration 11/2 — [505] (fig. 2).

Le ralentissement de la transition E3 de 42 keV ($P_{exp.}/P_{Weisskopf} \sim 10^{-3}$) est en accord avec l'interdiction K d'ordre 1 qui résulte des configurations assignées.

Niveau à 82 keV. — D'après l'étude par Gillon et al. [18] de la désintégration par capture K de Pt 191 vers Ir 191, les intensités relatives de la conversion du photon de 82 keV dans les couches L_1, L_2, L_3 correspondent, d'après les coefficients de conversion théoriques de Rose [49], à un mélange 67 p. 100 M1 + 33 p. 100 E2 ; d'autre part,

la vie moyenne du niveau à 82 keV [53] conduit aux probabilités suivantes d'émission des rayonnements M1 et E2 purs :

$$P(M1)_{exp.} = 1 . 10^7 \text{ sec}^{-1} \text{ et } P(E2)_{exp.} = 0,5 . 10^7 \text{ sec}^{-1}.$$

D'après le schéma de Nilsson, la configuration de ce niveau est 1/2 + [400] (fig. 2) : le calcul de la probabilité de transition P(M1) (transition interdite en Λ) d'après (9), utilisant les fonctions d'ondes de Nilsson [42] donne :

$P(M1)_{Nilsson} = 0,9 . 10^7 \text{ sec}^{-1}$, valeur en excellent accord avec le résultat expérimental :

$$P(M1)_{exp.}/P(M1)_{Nilsson} = 1,1.$$

Pour cette même transition, la comparaison avec la probabilité obtenue d'après (7) pour le modèle en couches donne :

$$P(M1)_{exp}/P(M1)_{Weisskopf} = 0,7 . 10^{-3}.$$

Remarque. — La probabilité de la transition de 47 keV entre un niveau de particules et un niveau rotationnel n'a pu être évaluée à partir de (9) ; il n'a donc pas été possible de vérifier si l'intensité observée pour cette transition était, par rapport à celle de 129 keV, en accord avec les prédictions théoriques.

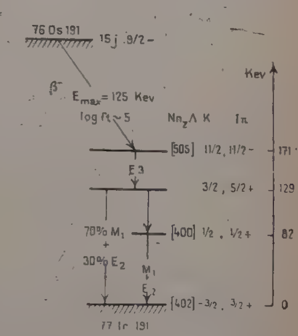


Fig. 8. — Schéma de désintégration de 76 Os 191.

Le schéma de désintégration représenté figure 8 résume ce travail.

B. — Étude de la désintégration de 76 Os 193 ($T_{1/2}$ = 31 heures).

Historique. — On possède assez peu d'éléments sur le schéma de désintégration de 76 Os 193. MacGowan [27] signale un état isomérique d'énergie voisine de 70 keV avec une vie moyenne $T_{1/2} = 6 . 10^{-9}$ sec ainsi que plusieurs rayonnements γ.

Dans une étude faite au spectromètre à lentille magnétique épaisse avec fer, De Waard [14] conclut au schéma de désintégration de la figure 9 *a* : les sources utilisées, sous forme de suspension de poudre d'osmium dans du Zaponlak, ont une masse de l'ordre de 5 mg/cm² et sont déposées sur une feuille d'Al d'environ 200 μg/cm² ; la nature des photons est déterminée d'après le rapport expérimental des coefficients de conversion interne dans les couches K et L, et L et M.

Dubey et al. [15], à l'aide d'un spectromètre β de pouvoir de résolu-

tion 2 p. 100, observent les rayonnements signalés par De Waard, ainsi qu'un photon de 558 keV signalé également par Nablo [40]. D'après ces auteurs, le photon de 73 keV est en coïncidence avec un photon de 280 keV (fig. 9 *b*).

Aucune mesure du coefficient de conversion des photons n'est indiquée dans ces travaux.

La vie moyenne du niveau à 73 keV donnée par De Waard est en bon accord avec le résultat de MacGowan ; cependant, la configuration $g_{7/2}$ attribuée à ce niveau (fig. 9 *a*) d'après la nature E2 du photon de 73 keV est en désaccord avec le modèle en couches ou le modèle unifié.

Nous avons repris ce travail afin de préciser, outre ce dernier point, la nature des différents photons et en particulier du photon de 558 keV.

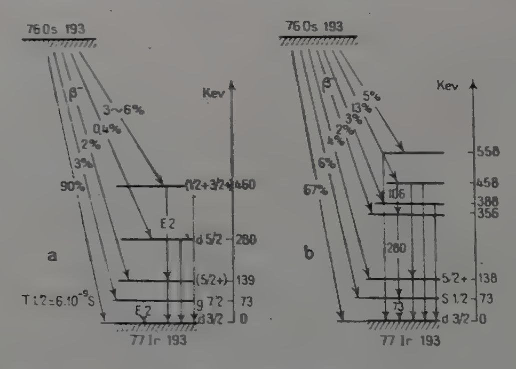


Fig. 9. — Schéma de désintégration de 76 Os 193.

a) d'après De Waard ; *b*) d'après Dubey et al.

Étude expérimentale. — Les sources sont de deux sortes :

— pour les rayonnements β^- et électrons de conversion d'énergie inférieure à 125 keV (domaine de présence de Os 191), irradiation pendant 48 heures à la pile de Châtillon, afin d'éviter la formation trop importante de Os 191 ;

— pour les rayonnements d'énergie supérieure, irradiation pendant une semaine à la pile P2 de Saclay.

L'investigation du schéma de désintégration de 76 Os 193 repose essentiellement sur les points suivants :

A) Mesure du coefficient de conversion des photons ;

B) Détermination de la position relative et de la vie moyenne des principaux niveaux ;

C) Enfin, à titre indicatif, analyse de Fermi du spectre β^-.

Mesure des coefficients de conversion. — La méthode consiste à étalonner les spectromètres β et γ de façon à éliminer les angles solides ainsi que les efficacités des détecteurs β et γ, au moyen de rayonnements γ dont on connaît sans ambiguïté le coefficient de conversion. Les radio-éléments choisis se désintègrent par radio-activité β^- peuplant en général un seul niveau se désexcitant par un photon unique ; ils sont indiqués sur le tableau II, avec l'énergie et le coefficient de conversion expérimental du photon dans la couche K.

TABLEAU II

Radio-élément	Os 191	Hg 203	Au 198	Sb 122	Cs 137
Energie du photon (keV)	129	280	411	568	661
α_K expérimental	1,73 [a]	0,15 [44]	$2,9 \cdot 10^{-2}$ [10]	$5,2 \cdot 10^{-3}$ [16]	$9,7 \cdot 10^{-2}$ [56]

[a] Chapitre II, A.

La détection des photons est réalisée au moyen d'un spectromètre γ de type classique, avec un cristal de INa de 25 mm sur 38 mm ; la résolution en énergie est de 7,2 p. 100 pour le pic photoélectrique du photon de 661 keV de Cs 137. Le porte-sources, monté sur une règle graduée, assure une géométrie identique pour les différentes sources. Les rayons β sont absorbés dans un écran en béryllium d'une épaisseur de 5 mm.

Pour chaque élément nous mesurons la hauteur du pic photo-électrique qui est une grandeur liée de façon continue à l'intensité totale du rayonnement γ (au-dessus de 30 keV).

Les électrons de conversion sont détectés à l'aide du spectromètre à lentille magnétique épaisse précédemment décrit, pour lequel la géométrie des sources est essentiellement constante. Pour chaque rayonnement nous mesurons la surface de la raie de conversion dans la couche K.

Si N_β est le nombre de désintégrations β peuplant un niveau se désexcitant par l'émission d'un photon unique dont le coefficient de conversion dans la couche K est α_K et le coefficient de conversion total α ; si ω_β et ω_γ désignent les fractions du rayonnement reçues par le détecteur β et le détecteur γ respectivement, dont les efficacités correspondantes sont ε_β et ε_γ nous avons :

$$\text{Nombre de } \gamma \text{ comptés par le détecteur } \gamma = N_\beta \cdot \omega_\gamma \cdot \varepsilon_\gamma \cdot \frac{1}{1+\alpha}.$$

$$\text{Nombre de } e_K^- \text{ comptés par le détecteur } \beta = N_\beta \cdot \omega_\beta \cdot \varepsilon_\beta \cdot \frac{\alpha_K}{1+\alpha}$$

Le rapport des deux grandeurs ainsi obtenues donne avec α_K connu une constante C proportionnelle à $\omega_\gamma\varepsilon_\gamma/\omega_\beta\varepsilon_\beta$ valable pour ces conditions expérimentales (fig. 10). Pour un photon dont on veut déterminer le coefficient de conversion, ces deux mesures associées à la valeur de C pour l'énergie correspondante donnent directement sa valeur.

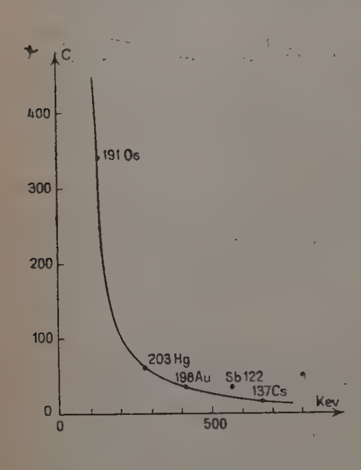


Fig. 10. — Valeur expérimentale de C en fonction de l'énergie du photon.

Remarque. — Le fait d'utiliser plusieurs radio-éléments permet de tracer une courbe continue : la valeur de C pour Sb 122 est aberrante et correspondrait à un coefficient de conversion expérimental trop élevé. Parmi les radio-éléments du tableau II, seul Sb 122 possède un spectre β^- complexe pouvant de ce fait amener quelque ambiguïté dans la détermination de α_K.

Cette méthode est appliquée à la mesure du coefficient de conversion des rayonnements γ observés dans la désintégration de Os 193.

Rayonnements d'énergie supérieure à 125 keV. — La détermination précise des raies de conversion est délicate en raison de leur grand nombre et du fond constitué par les composantes du spectre β^- (fig. 11).

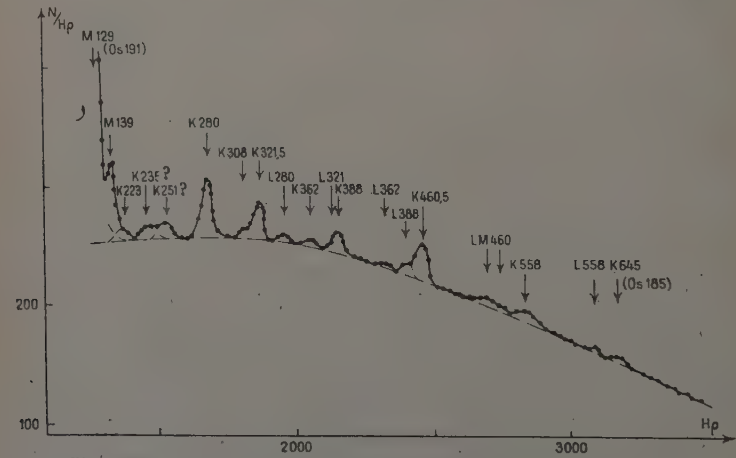


Fig. 11. — Spectre β^- et électrons de conversion observés dans la désintégration de 76 Os 193 (énergies supérieures à 125 keV).

L'interprétation des raies de conversion ainsi que les énergies des rayonnements γ correspondants sont en très bon accord avec les résultats de Nablo (tableau III).

TABLEAU III

Raies observées en coïncidence (keV)	Raies observées en comptage simple (keV)	Interprétation	Raies De Waard	Raies Nablo
	53	K129 (Os 191)	K, L129	
	61,2 ; 63,3 ; 70,5	L_1, L_3, M74 (Os 191^m)		
59,5 ; 70,5		L_1, M73	L, M73	
61,6	126,5 ; 136,5	K, L, M139	K, L, M139	
	93	L106		
	104	K180		
	146	K222		
	159	K235 ou L180		
	174,5	K251 ou M180	? K251	250,8
	204 ; 267 ; 278	K, L, M280	K, L281	280,7
	232 ?	K308 ?		
	245,5 ; 309	K, L321	K, L321	321,4
	285,5 ; 349	K, L362		362,1
	311,7 ; 375	K, L387		387,6
	384 ; 448 ; 458	K, L, M460	K460	460,4
	482 ; 546	K, L558	K558 ?	558,2
	573	K645 (Os 185)		

Nous observons dans la région comprise entre 160 keV et 175 keV un ensemble de raies que Nablo interprète comme la conversion dans la couche K d'un photon de 251 keV, ce dernier étant signalé par De Waard [14] et par Dubey et al. [15] ; nous mettons également en évidence une raie de faible intensité, d'énergie voisine de 232 keV.

Le photon de 387 keV, qui apparaît en spectrométrie γ (fig. 12)

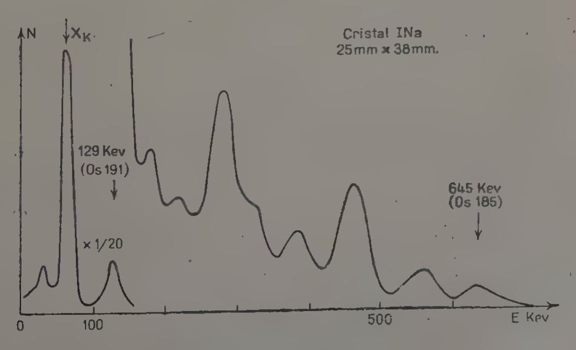


Fig. 12. — Spectre γ de Os 193.

n'est pas signalé par De Waard : cet auteur interprète comme conversion dans la couche L du photon de 321 keV ce que nous interprétons comme conversion dans la couche K du photon de 387 keV.

Pour chaque photon la forme de la raie Compton est déterminée, pour les mêmes conditions expérimentales, à partir des radio-éléments du tableau II. Par cette méthode, l'intensité du pic photo-électrique est déduite avec précision pour les photons d'énergie supérieure à 280 keV ; au-dessous de cette valeur, seule une limite supérieure peut en être donnée.

Les coefficients de conversion sont indiqués tableau IV, ainsi que la nature de chaque photon d'après comparaison avec les coefficients de conversion théoriques de Rose [49].

TABLEAU IV

E_γ keV	α_K expérim.	K/L expérim.	α_K théor.		Nature d'après K/L De Waard	Nature d'après α_K mesuré
			M1	E2		
180	$\geqslant 6{,}6.10^{-1}$		0,98	0,22		M1 (+ E2)
223	$\geqslant 1{,}0.10^{-1}$		0,5	0,13		M1 (+ E2)
235 ?	$\geqslant 3{,}5.10^{-1}$		0,45	0,12		M1 (+ E2)
251 ?	$\geqslant 3{,}5.10^{-1}$		0,40	0,10		M1 (+ E2)
280	$1{,}6.10^{-1}$	6	0,30	0,07	5 à 9 M1	M1 (+ E2)
308 ?	$1{,}6.10^{-1}$		0,20	0,06		M1 (+ E2)
321	$1{,}5.10^{-1}$	4,5	0,20	0,05	1,9 E2	M1 (+ E2)
362	$6{,}0.10^{-2}$	1,7	0,14	0,04		E2
387	$9{,}5.10^{-2}$	3,5	0,12	0,03		M1 (+ E2)
460	$7{,}8.10^{-2}$	5	0,07	0,02	4 à 5 M1+E2	M1
558	$6{,}8.10^{-2}$	4,5	0,05	0,01		M1

Le rapport expérimental K/L de la conversion dans les couches K et L est donné à titre indicatif ; il permet, quoique de façon plus ambiguë, d'établir la nature d'un rayonnement γ par comparaison avec le rapport K/L théorique d'après Rose.

Les rapports K/L expérimentaux sont compatibles avec la nature attribuée à chaque photon d'après son coefficient de conversion α_K. Le rapport K/L faible donné par De Waard pour le photon de 321 keV est en désaccord avec notre résultat, en raison de l'interprétation par cet auteur de la raie de conversion K387.

Rayonnements d'énergie inférieure à 125 keV. — L'examen de ce domaine au spectromètre β fait apparaître principalement un ensemble de raies décroissant avec une période voisine de 14 heures (fig. 13 *a*),

résultant de la conversion dans les couches L_1, L_2 et L_3 d'un photon de 74 keV qui correspond à la désexcitation d'un niveau métastable de période $T_{1/2}$ = 14 heures appartenant à Os 191^m. Les intensités relatives de ces raies sont en bon accord avec les valeurs $L_1/L_2/L_3 = 55/15/100$ données par Mihelich [36].

L'intensité des raies de conversion L_1, L_2, L_3 74 est très supérieure à l'intensité de la raie de conversion K 129 (Os 191) ; en d'autres termes la formation, pendant une irradiation de deux jours à la pile de Châtillon, de l'état isomérique à 74 keV est prépondérante par rapport à la formation du niveau fondamental de Os 191.

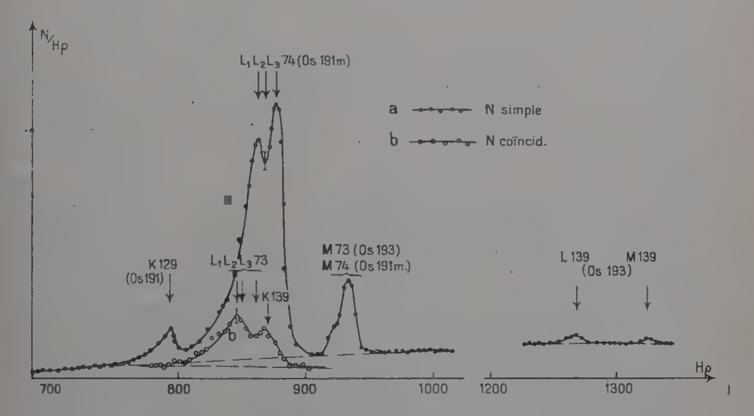


Fig. 13. — Electrons de conversion de basses énergies observés dans la désintégration de 76 Os 191^m et de 76 Os 193.

Ces raies masquent les raies de conversion dans les couches L_1, L_2, L_3 du photon d'énergie voisine de 73 keV signalé par MacGowan [27] et par De Waard [14] ainsi que la raie de conversion dans la couche K d'un photon d'énergie voisine de 140 keV signalé par De Waard, peuplé par excitation coulombienne [13], et dont nous mettons en évidence les raies de conversion dans les couches L et M (fig. 13 *a*).

Le photon de 74 keV n'est pas en coïncidence avec le spectre β^- de Os 191 ; par contre, les photons de 73 keV et de 140 keV sont chacun en coïncidence avec une composante β^-. Une étude en coïncidence électrons de conversion-β^- doit donc permettre d'éliminer les électrons de conversion du photon de 74 keV.

Le spectromètre β est aménagé afin de pouvoir effectuer une mesure en coïncidence entre les électrons de conversion sélectionnés en énergie dans le spectromètre β et les composantes β^- reçues à l'arrière de la source.

Les fuites magnétiques importantes de cet appareil sans fer néces-

sitent l'interposition d'un conduit de lumière entre le photomultiplicateur et le détecteur β constitué par un cristal d'anthracène de 25 mm sur 2 mm (fig. 14 *a*); ce conduit polymérisé dans la masse, d'un diamètre de 30 mm et d'une longueur de 600 mm, est poli soigneusement et introduit dans un tube étanche à la lumière, dont il est séparé par plusieurs joints toriques assurant également le centrage (fig. 14 *b*).

Le photomultiplicateur, de type EMI peu sensible aux champs magnétiques axiaux, est blindé par une première enveloppe en mumétal et une seconde en acier doux.

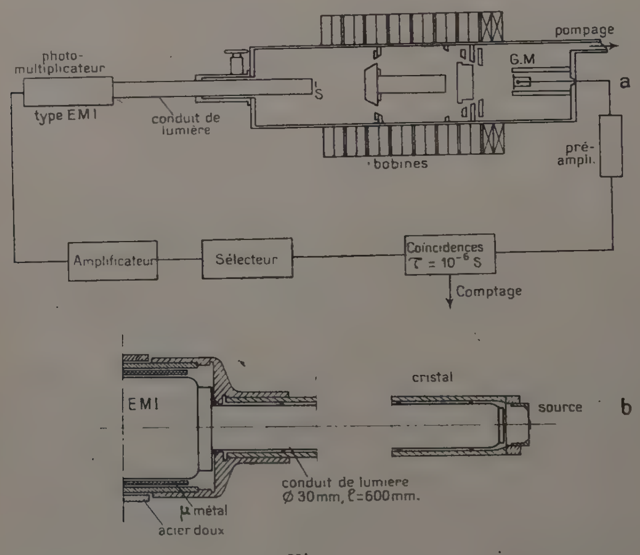


Fig. 14.
Dispositif de coïncidences électrons de conversion-β (ou γ).

Le temps de résolution du circuit à coïncidences est égal à $\tau = 10^{-6}$ sec, afin de tenir compte des fluctuations éventuelles du temps de montée des impulsions du compteur Geiger-Müller ; les taux de comptages faibles n'entraînent pas une proportion importante de coïncidences fortuites.

L'angle solide sous-tendu par le cristal d'anthracène est égal à 10 p. 100 de 4π, une valeur supérieure pouvant entraîner la rétrodiffusion des électrons.

Le spectre des électrons de conversion relevé en coïncidence, qui résulte de trois séries de mesures reproductibles, se compose de deux raies prédominantes (fig. 13 *b*).

D'après une étude ultérieure des coïncidences $\gamma - \gamma$, le photon d'énergie voisine de 73 keV est en coïncidence avec un photon de

387,6 keV (fig. 18), la transition directe ayant une énergie de 460,4 keV : ces valeurs précises déterminées par Nablo [40] entraînent pour le premier photon une énergie de 72,8 keV. La première raie de la figure 13 *b* correspond alors à la raie de conversion de ce photon dans la couche L_1, la seconde donnant la limite supérieure de la conversion de ce photon dans la couche L_3.

Pour un photon de cette énergie, les coefficients de conversion théoriques d'après Rose [49] sont les suivants :

Couche		L_1	L_2	L_3
Nature	M1	1,28	0,11	0,02
	E2	0,17	4,33	4,27

D'après l'intensité prédominante de la conversion dans la couche L_1, le photon de 72,8 keV est essentiellement constitué de rayonnement M1.

Dans les mêmes conditions expérimentales nous avons mesuré en coïncidence la raie de conversion de ce photon dans la couche M (cette raie n'est pas indiquée sur la figure 13 *b*) : le rapport expérimental L/M + N, voisin de 4,5, diffère de la valeur obtenue par De Waard [14] : L/M + N = 2,1 ± 0,1. Par contre, il est sensiblement égal au même rapport mesuré pour le photon de 77 keV de Au 197 dont la nature 90 p. 100 M1 + 10 p. 100 E2 est bien établie [35]. Le résultat obtenu par De Waard avait conduit cet auteur à attribuer la nature E2 au photon de 73 keV, par comparaison avec les rapports expérimentaux L/M — N déterminés pour plusieurs rayonnements γ de nature connue.

La seconde raie de la figure 14 *b* constitue la limite supérieure pour la conversion dans la couche K du photon d'énergie voisine de 139 keV ; lors de l'étude des coïncidences γ - γ, nous verrons (fig. 18) que ce photon succède à un photon de 321,4 keV, la transition directe ayant une énergie de 460,4 keV. Ces valeurs précises de Nablo [40] entraînent pour le premier photon l'énergie de 139,0 keV.

Le pic photoélectrique du photon de 139 keV, masqué par le pic photoélectrique du photon de 129 keV (Ir 191), peut en être séparé par une mesure en coïncidence. L'ensemble (source-cristal-conduit de lumière-photomultiplicateur) est placé devant le spectromètre γ, avec les conditions géométriques précédentes ; le spectre γ relevé en coïncidence met en évidence le pic photoélectrique du photon de 139 keV, nettement distinct du pic photoélectrique appartenant au photon de 129 keV (fig. 15).

Le coefficient de conversion du photon de 139 keV dans la couche K a pour limite supérieure :

$$\alpha_{K\,139} \leqslant 1{,}20 \pm 0{,}15.$$

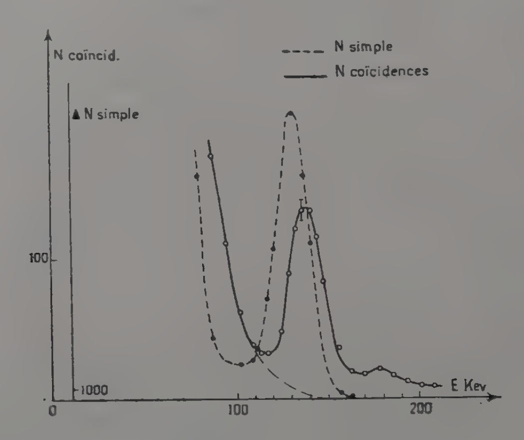


Fig. 15. — Spectre γ en coïncidence avec les β^-.

Intensité des rayonnements γ. — L'intensité de chaque rayonnement γ est obtenue à partir de l'intensité de la raie de conversion dans la couche K (fig. 11), du coefficient de conversion α_K et du rapport de la conversion dans les couches K et L.

La mesure du coefficient de conversion des photons de 73 keV et de 139 keV fait intervenir une mesure en coïncidence ; la détermination de leur intensité nécessite donc de connaître avec précision la fraction de β^- comptés à l'arrière de la source : cette fraction est fonction non seulement de l'angle solide sous-tendu par le cristal d'anthracène, mais également du seuil de la discrimination dans le sélecteur en énergie. Pour l'obtenir, nous avons mesuré, en comptage simple et en coïncidence, et pour les mêmes conditions expérimentales, l'intensité de la conversion dans la couche L d'un photon de 84 keV observé dans la désintégration de Tm 170 (fig. 16) ; la composante qui peuple le niveau à 84 keV a une énergie maximum sensiblement égale à celle des composantes β^- qui peuplent les niveaux à 73 keV et à 139 keV.

Le rapport des deux mesures est égal à la proportion d'électrons comptés en arrière de la source.

L'intensité des rayonnements γ est donnée au tableau V ; l'intensité de la transition β^- peuplant le niveau fondamental de Ir 193, obtenue par différence en adoptant le schéma de désintégration de la figure 21, est voisine de 70 p. 100.

Tableau V

E_γ keV	558	460	387	362	321	308	280	251 ?	235 ?	223	180	139	106	73
I p. 100	1,2	3,0	1,0	0,3	1,3	0,3	2,0	0,5	0,5	0,5	1,0	10	2,0	13

Rayonnement γ de 558 keV. — Afin de déterminer la position de la transition de 558 keV, nous avons mesuré l'énergie maximum du

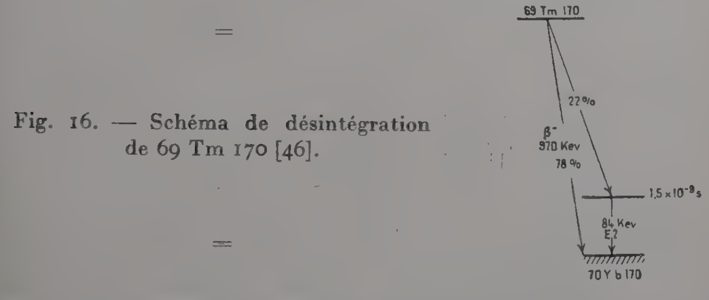


Fig. 16. — Schéma de désintégration de 69 Tm 170 [46].

spectre β^- en coïncidence avec le pic photoélectrique du photon de 558 kev. La combinaison des deux spectromètres β et γ précédemment décrite est utilisée, le cristal d'anthracène étant remplacé par un cristal de INa de 25 mm sur 25 mm. La résolution de l'ensemble (cristal INa, conduit de lumière, photomultiplicateur) pour l'énergie considérée est de 19 p. 100, au lieu de 10 p. 100 sans l'interposition de ce conduit de lumière.

La différence $\Delta E_{max.}$ entre les énergies maxima des spectres relevés en comptage simple et en coïncidence a pour valeur 550 ± 40 keV (fig. 17).

Ce résultat nous permet de conclure que la transition de 558 keV aboutit au niveau fondamental de Ir 193.

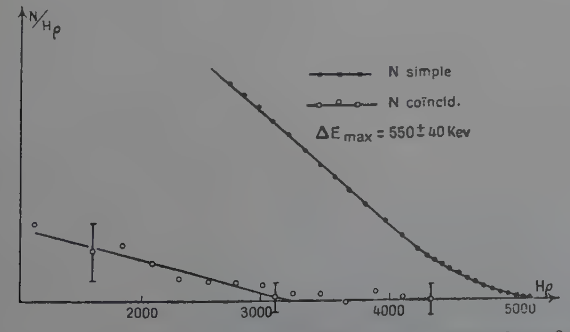


Fig. 17. — Spectre β^- en coïncidence avec le photon de 558 keV.

Étude en coïncidences rapides $\beta\gamma$ et $\gamma\gamma$. — Ce travail a été effectué en collaboration avec M. Spighel [17], à l'aide de l'appareillage mis au point par lui pour l'étude de corrélations angulaires $\beta\gamma$ et $\gamma\gamma$ [50].

Cette installation est du type rapide-lent et permet des taux de comptage pouvant atteindre 1 à 2.10^5 coups/seconde, grâce aux portes linéaires étroites placées à l'entrée des chaînes lentes et linéaires d'analyse des amplitudes d'impulsions. Pour les rayonnements que nous allons étudier, dont l'intensité est en général très faible (quelques p. 100 à quelques p. 1 000, voir tableau V), une telle disposition permet d'obtenir pour les spectres relevés en coïncidence une statistique convenable, tout en évitant une surcharge des chaînes proportionnelles.

La source d'osmium sous forme de suspension de poudre d'osmium

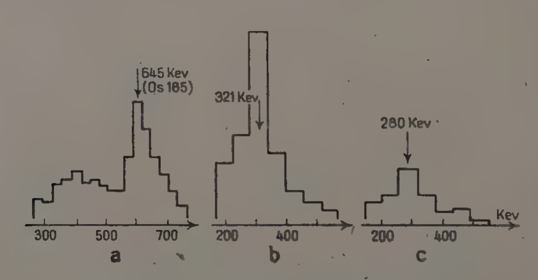


Fig. 18. — Spectre γ en coïncidence avec les photons de : 73 keV (*a*), 139 keV (*b*), 180 keV (*c*).

métallique dans du Zaponlak, est placée entre les deux photomultiplicateurs, au centre d'un dispositif anti-Compton ; un écran en béryllium d'une épaisseur de 5 mm est placé devant le détecteur γ ; du côté des photons énergiques, l'absorption des raies X_K et du rayonnement de 73 keV est réalisée à l'aide d'un écran en plomb d'épaisseur 1 g/cm².

1. Coïncidences $\beta\gamma$: les courbes de coïncidences retardées β^- avec les photons de 558, 460, 387, 280 et 180 keV donnent pour tous ces niveaux éventuels une vie moyenne $T_{1/2} \leqslant 10^{-9}$ sec.

2. Coïncidences γ 139-γ 321 : le spectre γ en coïncidence avec la bande d'énergie encadrant le pic photoélectrique du photon de 139 keV présente un maximum accentué dans la région de 321 keV (fig. 18 *b*).

Les coïncidences retardées γ 139-γ 321 keV donnent pour le niveau éventuel à 139 keV une vie moyenne :

$$T_{1/2} = (1{,}05 \pm 0{,}25).10^{-9} \text{ sec}$$

moyenne des périodes obtenues d'après la pente de la courbe et d'après le déplacement de son centre de gravité (fig. 19). D'après cette période,

le photon de 139 keV succède au photon de 321 keV, en bon accord avec la proportion relative de ces deux rayonnements (tableau V). L'existence de la transition de 460 keV indique que le photon de 139 keV aboutit au niveau fondamental de Ir 193.

De Waard donnait pour le niveau à 139 keV :

$$T_{1/2} \leqslant 2.10^{-9} \text{ sec } [14].$$

3. Coïncidences γ 73-γ 387 keV : sur le spectre γ en coïncidence avec la bande d'énergie voisine de 73 keV (fig. 18 *a*), la raie prédominante est celle du photon de 645 keV ; le niveau à 645 keV appartient à Re 185 et est peuplé par la désintégration de Os 185 par capture K.

Une bosse assez mal définie ayant une énergie de l'ordre de 300 à

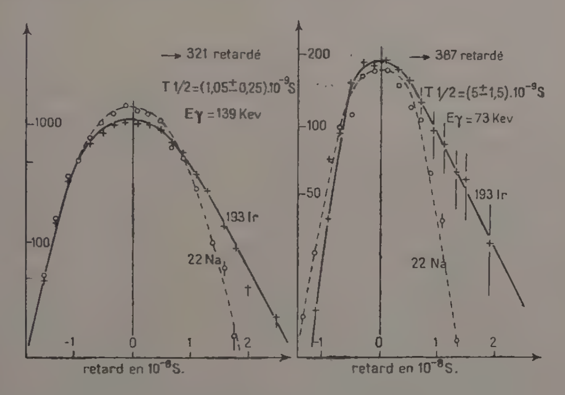


Fig. 19. — Courbes de coïncidences différées (γ 139-γ 321) et (γ 73-γ 387).

400 keV est mise en évidence sur le fond important dû aux coïncidences entre les photons et les raies X_K provenant de conversion.

Les coïncidences différées γ 73-γ 387 keV donnent pour le niveau éventuel à 73 keV la vie moyenne :

$$T_{1/2} = (5,5 \pm 1,5).10^{-9} \text{ sec} \qquad \text{(fig. 19)}$$

De Waard obtient une valeur plus précise :

$$T_{1/2} = (6,2 \pm 0,2).10^{-9} \text{ sec}$$

par une mesure en coïncidences différées entre les électrons de conversion du photon de 73 keV dans la couche L sélectionnés dans un spectromètre β, et la composante β^- peuplant le niveau à 73 keV.

D'après cette période, le photon de 73 keV succède au photon de

387 keV, en accord avec la proportion relative de ces deux rayonnements (tableau V).

De Waard ne signale aucun photon aboutissant au niveau à 73 keV (fig. 9*a*) ; par contre, Dubey et al. observent des coïncidences entre les photons de 73 keV et de 280 keV (fig. 9 *b*).

4. Coïncidences γ 280-γ 180 keV : ces deux photons sont en coïncidence (fig. 18 *c*) ; De Waard ne signale aucun photon aboutissant au niveau à 280 keV (fig. 9*a*).

Analyse de Fermi du spectre β^-. — La courbe de Fermi expérimentale, tracée pour la région du spectre d'énergie maximum, donne pour la composante β^- la plus énergique $E_{max} = (1\,120 \pm 5)$ keV, et présente un décollement pour une énergie égale à $E_{max} - 70$ keV.

TABLEAU VI

Niveau peuplé en keV		0	73	139	281	460	558
D'après analyse de Fermi	p. 100 Nablo	40	33	5	12	10	
	p. 100 Dubey	67	6	4		13	5
	p. 100 Feuvrais	55	18	10			
D'après intensité des raies de conversion	p. 100 Feuvrais	70	10	8		7,5	2
	p. 100 De Waard	90	3	2	0,4	3 à 6	

Les intensités que nous donnons pour les trois composantes les plus énergiques sont en accord satisfaisant avec les valeurs obtenues à partir de l'intensité des rayonnements γ (tableau VI). Cependant, en raison de la faible différence qui sépare l'énergie maximum de ces composantes, l'extrapolation des droites de Fermi peut donner lieu à des erreurs importantes ; ce facteur personnel explique sans doute la dispersion des résultats expérimentaux, que nous avons reportés sur le tableau VI.

Schéma de désintégration de 76 Os 193. — La déformation du noyau de 77 Ir 193 déduite de Q_0 est égale à 0,11 ; le spin mesuré 3/2 [55] entraîne pour le niveau fondamental la configuration 3/2 + [402] (fig. 2).

RAYONNEMENTS DE 139, 223 ET 362 keV. — Le niveau à 139 keV, peuplé par excitation coulombienne, est le premier niveau excité d'une famille de rotation bâtie sur le niveau fondamental : le coefficient de conversion dans la couche K du photon de 139 keV correspond à un mélange 40 p. 100 E2 + 60 p. 100 M1 qui justifie cette interprétation. Cependant, le rapport des intensités des composantes qui peuplent les niveaux à 139 keV et le niveau fondamental : $I_{139}/I_0 = 0,14$, diffère sensiblement de l'estimation théorique d'Alaga [12] égale à 0,41.

D'après la nature E2 du photon de 362 keV, le niveau à 362 keV serait alors le second niveau excité de cette famille de rotation : le peuplement, par excitation coulombienne, d'un niveau ayant une énergie voisine de 350 keV [13] [30] confirme cette interprétation.

Le moment quadrupolaire intrinsèque Q_0 déduit de la vie moyenne du niveau à 139 keV :

$$Q_0 = 2{,}8 \,.\, 10^{-24} \text{ cm}^2,$$

est en accord satisfaisant avec la valeur tirée de l'excitation coulombienne [3] :

$$Q_0 = 3{,}2 \,.\, 10^{-24} \text{ cm}^2.$$

Par contre, les rapports gyromagnétiques :

$$g_R = 0{,}20, \qquad g_\Omega = 0{,}06,$$

diffèrent sensiblement des valeurs théoriques, qui sont respectivement 0,40 et — 0,28.

NIVEAU A 73 keV. — La transition de 73 keV aboutit au niveau fondamental de Ir 193, en accord avec De Waard (fig. 9 *a*), Dubey et al. (fig. 9 *b*). Par contre, Cork et al. [12] situent le photon de 73 keV en cascade au-dessus de deux photons de 281 keV et de 106 keV.

Guidés par le schéma de Nilsson (fig. 2) et d'après la nature M1 (+ E2) du photon de 73 keV, la configuration 1/2 + [400] est assignée au niveau à 73 keV ; la probabilité de désexcitation P(M1), déduite de la mesure de sa vie moyenne, est en très bon accord avec (9) :

$$P(M1)_{\text{expérimental}}/P(M1)_{\text{Nilsson}} = 4.$$

RAYONNEMENTS DE 235, 250 ET 558 keV. — D'après la mesure de sa vie moyenne : $T_{1/2} \leqslant 10^{-9}$ sec, le niveau à 558 keV n'est pas le 3e niveau de la famille de rotation bâtie sur le niveau fondamental.

Nilsson prévoit également l'existence dans la région où A est voisin de 190, des orbites avec $\Omega_p = 1/2$, $3/2$ et parité impaire provenant des couches $f_{7/2}$ $h_{9/2}$, ... [39] donnant lieu à des transitions dipolaires électriques vers le niveau fondamental. Or, d'après la valeur de son coefficient de conversion (tableau IV), le photon de 558 keV n'est pas de nature E1.

a) L'existence d'une transition de 308 keV de faible intensité suggère de placer le photon de 235 keV en cascade au-dessus du photon de 73 keV ; si nous faisons l'hypothèse que les niveaux à 235 keV et à 558 keV constituent les deux premiers niveaux excités d'une famille de rotation bâtie sur le niveau de particule 1/2 + à 73 keV :

— l'énergie de ces niveaux est compatible avec un facteur de découplage *a* voisin de 0,25, en excellent accord avec l'estimation de Nilsson (fig. 31). Le moment d'inertie de cette famille de rotation est égal à $\mathfrak{J}_0/2$, $\mathfrak{J}_0$ désignant le moment d'inertie de la famille de rotation bâtie sur le niveau fondamental. Bien que des valeurs différentes aient été observées pour les moments d'inertie de familles de rotation diffé-

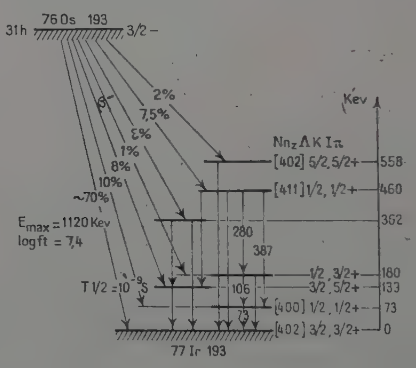


Fig. 21. — Schéma de désintégration de 76 Os 193.

rentes appartenant à un même noyau, la variation est ici très importante et correspondrait pour le niveau de particule 1/2 +, à $\delta = 0{,}07$:

— ces niveaux devraient être peuplés, d'après (12), dans le rapport :

$$I_{73}/I_{308}/I_{558} = 1/0{,}3/0{,}02,$$

alors que nous observons expérimentalement $I_{308} \leqslant I_{558}$.

Ces deux points infirment l'hypothèse *a*.

b) Les raies que nous avons interprétées comme conversion dans la couche K des photons de 235 keV et de 250 keV présentent une certaine ambiguïté (fig. 11) ; elles peuvent résulter également de la conversion dans les couches L et M d'un rayonnement γ de 180 keV dont la raie de conversion dans la couche K est mise en évidence (tableau III). Si nous admettons que le niveau à 180 keV constitue le premier niveau excité d'une famille de rotation bâtie sur le niveau de particule 1/2 + à 73 keV, la transition de 106 keV (tableau III) est compatible avec un facteur de découplage voisin de 0,25 et un moment d'inertie égal à $\mathfrak{J}_0$.

La configuration 5/2 + [402] est assignée au niveau à 558 keV en raison de l'absence de transition entre ce niveau et le niveau 1/2 + à 73 keV ; cette interprétation est confirmée par l'intensité de la transition β^- peuplant ce niveau.

Rayonnements de 280, 387 et 460 keV. — L'étude en coïncidence (fig. 18 *c*) et la présence de la transition directe de 460 keV permettent de situer la transition de 280 keV en cascade au-dessus de la transition de 180 keV. Cette disposition diffère sensiblement du schéma de De Waard (fig. 9 *a*) ; elle est en accord partiel avec Dubey et al. (fig. 9 *b*).

En raison de la nature dipolaire magnétique des rayonnements de 387, 280 et 460 keV, la configuration 1/2 + [411], orbite provenant de la couche *d* 3/2, est attribuée au niveau à 460 keV.

Le schéma de la figure 21, qui résume ce travail, nous a semblé le plus en accord avec les résultats expérimentaux.

Fig. 22. — Schéma de désintégration de Hg 197 et de Hg 197^m, d'après [35].

CHAPITRE III

Étude de la désintégration de 80 Hg 197 ($T_{1/2}$ = 65 heures).

Historique. — Les niveaux excités de 79 Au 197 sont peuplés par capture K à partir de 80 Hg 197 ($T_{1/2} = 65$ heures) et de 80 Hg 197$_m$ ($T_{1/2} = 23$ heures) ou par radio-activité β^- à partir de 78 Pt 197 ($T_{1/2} = 18$ heures).

La désintégration par capture K a été étudiée principalement par Mihelich [35] et par Joly et al. [23], les sources étant obtenues respectivement à partir des réactions Au 197 (*p,n*) Hg 197 et Au 197 (*d,2n*) Hg 197.

Les intensités relatives des raies de conversion dans les couches L_1, L_2, L_3 du photon de 77 keV (fig. 22) sont en accord avec un mélange 90 p. 100 M1 + 10 p. 100 E2. D'après la valeur expérimentale de son coefficient de conversion : $\alpha_K = 0{,}9 \pm 0{,}1$, le photon de 191 keV est un mélange M1 (+ E2), la transition directe de 268 keV étant inexistante.

La nature 11/2 — du niveau isomère à 407 keV semble bien établie [23] ; ce niveau se désexcite par une transition E3 de 130 keV, vers un niveau à 277 keV peuplé également par excitation coulombienne [51].

La désintégration β^- de 78 Pt 197 a été étudiée par Potnis [47] : seuls les deux niveaux à 77 keV et à 268 keV sont peuplés, aucune composante n'aboutissant au niveau fondamental de Au 197.

Le coefficient de conversion du photon de 191 keV dans la couche K déterminé par cet auteur : $\alpha_K = 2{,}5$ est très supérieur au coefficient de conversion théorique pour un rayonnement dipolaire magnétique ($\alpha_K = 1{,}1$) et en profond désaccord avec le résultat de Joly.

Dans ses grandes lignes, le schéma des niveaux excités de 79 Au 197 semble donc bien établi, la situation restant confuse en ce qui concerne la nature du photon de 191 keV ainsi que le spin et la parité du niveau à 268 keV. Il nous a paru intéressant de préciser ces derniers points en effectuant une mesure directe du coefficient de conversion du photon de 191 keV.

Préparation des sources. — Le mercure, sous forme de poudre de HgO, est irradié en neutrons thermiques pendant 48 heures à la pile de Châtillon.

L'irradiation du mercure naturel, composé des deux isotopes Hg 196 (0,18 p. 100) et Hg 202 ($\sim$ 100 p. 100) donne lieu, en plus de la formation de Hg 197 et Hg 197^m, à la formation de Hg 203 (47 jours) qui se désintègre par radio-activité β^- ($E_{max} = 212$ keV) peuplant un niveau unique à 280 keV.

Le radio-élément, sous forme de chlorure, est déposé sur une feuille de platine et séché ; sous l'effet d'un chauffage progressif, afin d'éviter les projections, le composé se sublime sur une feuille de LC 600 de l'ordre de 15 $\mu g/cm^2$; le diamètre des sources est de 3 mm environ.

Étude du spectre d'électrons de conversion. — La raie d'électrons de conversion du photon de 191 keV dans la couche K se distingue très nettement du fond continu β^- dû à Hg 203, ainsi que

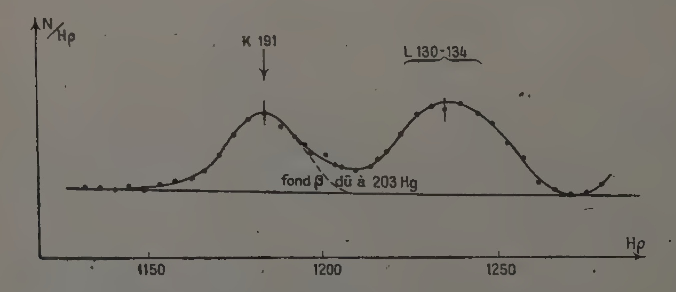


Fig. 23. — Spectre des électrons de conversion des photons de 130 keV, 134 keV et 191 keV.

des raies de conversion dans la couche L des photons de 130 keV et de 134 keV appartenant à Hg 197_m (fig. 23).

On peut remarquer que, lors de l'irradiation en neutrons thermiques du mercure naturel, la formation de Hg 197_m est beaucoup moins favorisée que lors de la réaction Au 197 (d,$2n$) Hg 197 : la raie d'électrons de conversion dans la couche K du photon de 191 keV qui, dans l'étude de Joly [23], se trouve sur le flanc des raies de conversion beaucoup plus intenses des photons de 130 et 134 keV dans la couche L, est ici du même ordre de grandeur.

Étude du rayonnement γ. — Le spectre γ, relevé avec l'interposition d'un écran de béryllium de 5 mm d'épaisseur, met en évidence une raie prédominante due au photon de 77 keV et aux raies X_K pro-

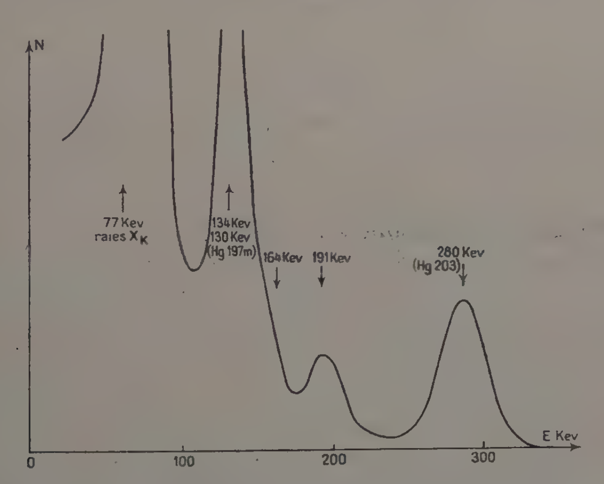


Fig. 24. — Spectre γ observé dans la désintégration de Hg 197, Hg 197^m et Hg 203.

venant du réarrangement accompagnant la capture K (fig. 24). Une raie moins intense, quoique très importante, résulte des photons de 130 keV et de 134 keV; le photon de 164 keV, très converti en raison de sa nature M4 [35], apparaît faiblement.

Le pic photoélectrique du photon de 191 keV est masqué partiellement ; l'interposition d'un écran de Pb de 1 g/cm² permet la détermination de son intensité (fig. 25).

La forme de la raie Compton pour le photon de 280 keV est déterminée, pour les mêmes conditions expérimentales, à partir d'une source de Hg 203.

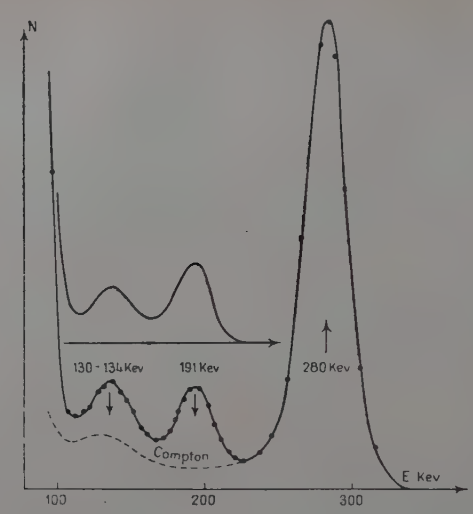


Fig. 25. — Spectre γ de Hg 197, Hg 197^m, Hg 203 relevé avec interposition d'un écran de Pb de 1 g/cm².

Étalonnage des spectromètres β **et** γ — Une courbe C′ (fig. 26) similaire à la courbe C (fig. 10) utilisée lors de la désintégration de Os 193, est tracée pour les nouvelles conditions expérimentales de cette étude, c'est-à-dire avec interposition d'un écran de Pb de 1 g/cm². Cette courbe, obtenue à partir des radio-éléments du tableau II, présente une retombée brutale pour les photons de basse énergie, en raison de l'absorption dans l'écran de Pb.

Le coefficient de conversion du photon de 191 keV, déterminé à partir des deux mesures aux spectromètres β et γ, associées à la valeur de C′ pour l'énergie correspondante, a pour valeur :

$$\alpha_{K\ 191} = 0{,}65 \pm 0{,}15.$$

L'erreur importante provient de l'ambiguïté qui résulte, dans la région d'énergie voisine de 200 keV, du tracé de la courbe C′.

Cette valeur est en bon accord avec le résultat de Joly ($\alpha_K = 0{,}9 \pm 0{,}10$), mais infirme celui de Potnis ($\alpha_K = 2{,}5$).

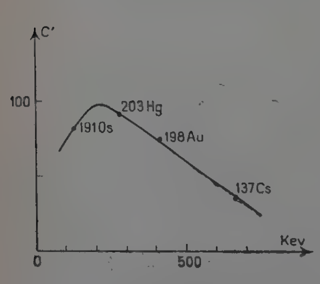


Fig. 26. — Valeur expérimentale de C′ en fonction de l'énergie du photon.

Interprétation des niveaux excités de 79 Au 197. — D'après la valeur expérimentale de Q_0 (tableau IX), la déformation du

noyau de Au 197 est $\delta = 0{,}08$; pour cette déformation le 79e proton peut occuper les orbites

$$11/2 - [505],\ 1/2 + [400] \text{ ou } 3/2 + [402]$$

cette dernière configuration est assignée au niveau fondamental, d'après la valeur de son spin [31].

Le niveau à 277 keV est peuplé par excitation coulombienne [51], ainsi qu'un niveau à 555 keV. On admet qu'ils constituent les deux premiers niveaux excités d'une famille de rotation bâtie sur le niveau fondamental ; le moment d'inertie correspondant est, d'après (3), égal à la moitié du moment d'inertie de la famille de rotation analogue appartenant à 77 Ir ; cette discontinuité sera interprétée plus loin (chap. IV).

Niveau a 268 keV. Ce niveau se désexcite par un rayonnement de 191 keV suivi d'une transition de 77 keV de nature M1 + E2. La valeur expérimentale que nous avons obtenue pour le coefficient de conversion du photon de 191 keV, ainsi que celle de Joly, sont compatibles avec une nature M1 + E2, la proportion de rayonnement E2 étant importante. Les hypothèses suivantes peuvent être envisagées quant à la nature du niveau à 268 keV :

a) D'après Zeldès, ce niveau serait du type « $d_{3/2}$ excité » : deux protons de la couche $d_{3/2}$, qui en comporte trois dans l'état fondamental, sont excités sur la couche $s_{1/2}$; l'absence de transition de ce niveau vers le niveau fondamental semble infirmer cette interprétation.

b) La valeur obtenue par Potnis pour le coefficient de conversion du photon de 191 keV a amené Péker et Sliv [45] à suggérer que la transition de 191 keV s'effectuait entre deux niveaux 1/2 + : le rayonnement dipolaire magnétique pourrait alors être accompagné d'un rayonnement monopolaire électrique E0 susceptible d'expliquer la valeur élevée de $\alpha_{K\,191}$, ces deux états 1/2 + pouvant être 1/2 + [411] et 1/2 + [400].

Notre résultat et celui de Joly, sans exclure que la transition s'effectue entre deux niveaux 1/2 +, infirment la participation importante de rayonnement E0. D'après l'hypothèse de Péker et Sliv, le niveau à 268 keV serait l'homologue du niveau 1/2 + à 460 keV de Ir 193, ce qui semble en désaccord avec l'absence de la transition de 268 keV.

c) Le niveau à 268 keV est le premier niveau excité d'une famille de rotation bâtie sur le niveau de particule 1/2 + à 77 keV.

En adoptant un facteur de découplage $a = 0{,}20$ (fig. 31), le moment d'inertie compatible est sensiblement égal à celui de la famille de rotation bâtie sur le niveau fondamental ; le fait que seuls les niveaux à 77 keV et à 268 keV soient peuplés lors de la désintégration de Pt 197

et de Hg 197 indique pour ces deux niveaux une identité de structure qui justifie cette hypothèse.

En tenant compte de celle-ci, le schéma partiel des niveaux excités de Au 197 est donné figure 27.

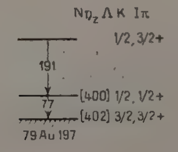


Fig. 27.
Schéma partiel des niveaux excités de 79 Au 197.

CHAPITRE IV

Systématiques des noyaux A impair — Z impair de la région A voisin de 190.

Nous analyserons dans ce chapitre les données expérimentales concernant les noyaux A impair-Z impair de cette région, afin d'établir si les grandeurs nucléaires caractéristiques énumérées chapitre I : espacement des niveaux excités collectifs et particulaires, moments magnétiques et quadrupolaires, etc. présentent une discontinuité pouvant correspondre au passage de la forme ellipsoïdale à la forme presque sphérique.

Aux noyaux de 77 Ir 191, 77 Ir 193 et 79 Au 197 étudiés, nous ajouterons celui de 75 Re 185, ceux de Au 193 et Au 195 qui semblent présenter une structure identique à celle de Au 197, ainsi que les noyaux peu déformés de plusieurs isotopes de 81 Tl.

Bergström et al. [4] ont rassemblé plusieurs caractéristiques des noyaux de cette région : niveaux de protons et de neutrons, distribution des états métastables et des probabilités... Ils n'ont pas cependant rattaché ces grandeurs à un modèle nucléaire.

Zeldès [57], à partir des données de Bergström, a procédé à une analyse concernant principalement les différents niveaux qu'il a définis uniquement en fonction du modèle en couches, en étudiant la compétition des orbites ; cette étude, si elle établit l'allure de variation de grandeurs telles que l'espacement des niveaux, ne l'explique pas.

Nous avons repris ce travail, en fonction particulièrement des schémas des niveaux excités des noyaux de Ir et de Au.

1 **Familles de rotation avec K ≠ 1/2.** — La formule (3) permet l'estimation théorique du rapport des énergies E_1 et E_2 des premier et second niveaux excités d'une famille de rotation.

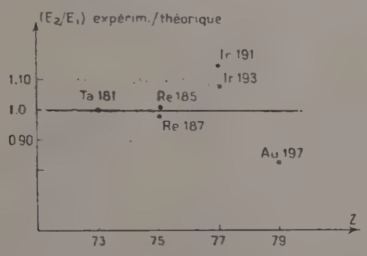


Fig. 28. — Rapport (E_2/E_1) expérim./(E_2/E_1) théorique.

L'allure de la variation du rapport expérimental indique (fig. 28), à partir des noyaux de Ir, une déviation importante par rapport à l'estimation théorique (3) valable dans l'approximation du couplage fort.

Toujours pour K ≠ 1/2, le moment d'inertie $\mathfrak{J}$ peut être calculé d'après (3) en fonction de E_1.

L'examen de ces valeurs (fig. 29) met en évidence une brusque variation du moment d'inertie du noyau lors du passage de Ir à Au.

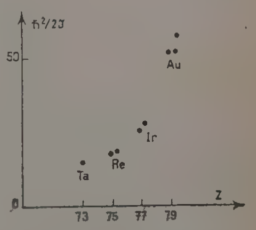


Fig. 29. — Valeur expérimentale de $\hbar^2/2\mathfrak{J}$.

2) **Familles de rotation avec K = 1/2.** — Dans ce cas, l'espacement des niveaux d'une famille de rotation est fonction (3) du facteur de découplage *a* dépendant lui-même de la structure intrinsèque du noyau [42].

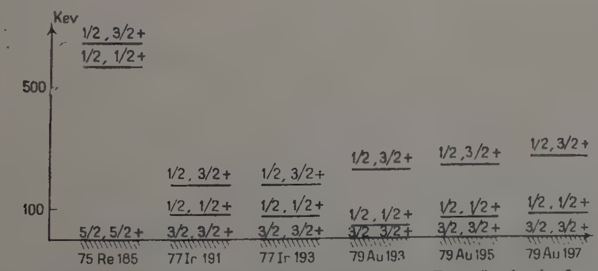


Fig. 30. — Schémas de désintégration partiels de Re 185 [43], Ir 191 [7], [*a*], Ir 193 [*b*], Au 193 [7], Au 195 [7], Au 197 [7] [*c*].

[*a*] Chapitre II, A. [*b*] Chapitre II, B. [*c*] Chapitre III.

Un certain nombre de noyaux possèdent plusieurs familles de rotation, bâties sur des niveaux de particules distincts. On peut s'attendre à observer des valeurs différentes pour les moments d'inertie correspondant à chacune d'elles, la force du couplage pouvant varier en fonction de l'orbite occupée par la particule impaire.

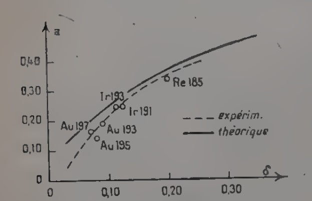


Fig. 31. — Facteur de découplage expérimental et théorique.

Expérimentalement, les valeurs observées sont sensiblement égales et, en adoptant cette hypothèse, le facteur de découplage a été calculé d'après (3) pour les noyaux de Re 185, Ir 191, Ir 193, Au 193, Au 195 et Au 197, en adoptant les schémas de désintégration de la figure 30.

Ces valeurs sont comparées (fig. 31) à l'estimation théorique calculée d'après les coefficients $a_{l\Lambda}$ dépendant de δ, et se rapportant à l'orbite 1/2 + [400] sur laquelle sont bâties ces familles de rotation.

La courbe moyenne des valeurs expérimentales du facteur de découplage, bien que présentant par rapport à la courbe théorique une déviation lorsqu'on se rapproche des noyaux sphériques, est sensiblement en accord avec la courbe théorique.

3) **Niveau fondamental.** — L'allure de la variation de l'énergie du niveau 11/2 —, et plus particulièrement l'existence d'une valeur minimum pour le noyau de Ir 193 (fig. 32), sont difficilement explicables à partir du modèle en couches.

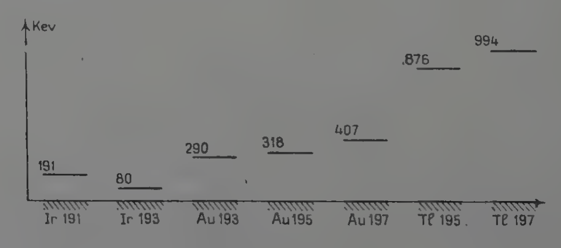


Fig. 32. — Energie du niveau 11/2 —.

Par contre, le schéma des niveaux de Nilsson rend compte de l'allure de cette variation, si l'on fait se croiser dans la région de Ir (δ voisin de 0,12) les orbites 3/2 + [402] et 11/2 — [505] (fig. 33 *b*), contrairement au schéma proposé par Nilsson (fig. 33 *a*) pour lequel ces deux orbites sont sensiblement parallèles.

Cette disposition est justifiée par le fait que le nombre de protons

des noyaux de Ir (Z = 77) n'est pas suffisant pour remplir l'orbite 11/2 — [505] ; pour ces noyaux, l'état 11/2 — résulte alors de l'excitation du proton de l'orbite 3/2 + sur l'orbite 11/2 —. La position relative de ces deux orbites est en accord avec le sens de variation de l'énergie du niveau 11/2 lors du passage de Ir 191 à Ir 193 (valeurs de δ décroissantes).

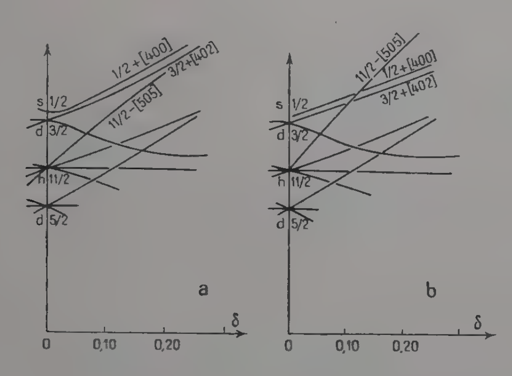


Fig. 33. — Schéma partiel des niveaux.

a) d'après Nilsson ; *b*) suggéré dans cette thèse.

D'après cette hypothèse, l'orbite 11/2 — [505] est remplie pour les noyaux de Au (Z = 79), pour lesquels l'état 11/2 — résulte alors de l'excitation d'un proton de l'orbite 11/2 — sur l'orbite 3/2 + ; l'énergie croissante du niveau 11/2 — lorsqu'on se rapproche de δ = 0 (fig. 32) est en accord avec la position relative des orbites 11/2 — et 3/2 + (fig. 33 *b*), et la saturation de la couche $h_{11/2}$ correspond bien à la discontinuité observée dans les moments d'inertie (fig. 29).

Enfin, pour les noyaux de 81 Tl, où le 81[e] proton occupe

TABLEAU VII

Noyaux	Z	Configuration du niveau fondamental d'après Zeldès			Configuration du niveau fondamental suggérée dans cette thèse.		
		$s_{1/2}$	$d_{3/2}$	$h_{11/2}$	$s_{1/2}$	$d_{3/2}$	$h_{11/2}$
Ir 191 et 193	77	0	3	10	0	3	10
Au 191 à 199	79	2	3	10	0	3	12
Tl 195 à 207	81	1	4	12	1	4	12

l'orbite $1/2 +$ [400], les états $11/2 -$ résultent de l'excitation d'un proton de l'orbite $11/2 -$ [505] sur l'orbite $1/2 +$ [400].

La configuration attribuée au niveau fondamental des noyaux de Ir, Au et Tl est en désaccord avec les conclusions de Zeldès [57], pour qui les orbites $s_{1/2}$ et $h_{11/2}$ se remplissent complètement pour les noyaux de Au et de Tl respectivement (tableau VII).

4) **Niveau 1/2 +.** — L'énergie du niveau $1/2 +$ [400] est sensiblement constante en fonction de la déformation (fig. 30), en accord avec le schéma de Nilsson (fig. 33), pour lequel les orbites [400] et [402] sont parallèles jusqu'à $\delta = 0$.

Nous avons tenté de rattacher à ces systématiques les données concernant les niveaux excités, indiqués sur la figure 34, appartenant à deux isotopes de 81 Tl. D'après MacGowan et al. [30] :

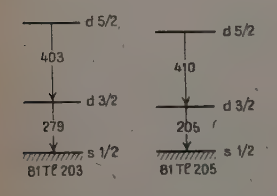


Fig. 34. — Schémas partiels des niveaux excités de deux isotopes de 81 Tl, d'après [30].

a) Pour les transitions de 279 keV et de 205 keV, $B(E2)_{\text{expérim.}}$ est voisin de $B(E2)_{\text{Weisskopf}}$, et $B(M1)_{\text{expérim.}} \leqslant B(M1)_{\text{Weisskopf}}$, correspondant respectivement à une transition E2 de type particulaire et à une transition M1 « interdite-l » ($\Delta l = 2$, non) ;

b) Les rayonnements de 403 keV et de 410 keV sont de nature M1, avec $B(M1)_{\text{expérim.}}$ voisin de $B(M1)_{\text{Weisskopf}}$ pouvant correspondre à des transitions M1 permises. Ces données suggèrent d'assigner respectivement les configurations $s_{1/2}$, $d_{3/2}$ et $d_{5/2}$ du modèle en couches au niveau fondamental et aux deux niveaux excités respectivement ; la présence d'un niveau $5/2 +$ à 460 keV dans le noyau de Ir 193 est en faveur de cette interprétation.

Mais l'existence, dans les noyaux de Ir, de Au et de Re de familles de rotation bâties sur le niveau de particule $1/2 +$ suggère une interprétation collective des niveaux excités des noyaux de Tl, justifiée par le fait que ces niveaux sont peuplés par excitation coulombienne [30].

Il semble donc délicat, pour les noyaux de 81 Tl, de préciser si ces niveaux excités ont une nature collective ou une nature particulaire.

5) **Moments magnétiques et quadrupolaires.** — Les valeurs expérimentales des moments magnétiques [52] sont données tableau VIII, ainsi que les valeurs théoriques calculées d'après le modèle en couches (13) et d'après le modèle unifié (14).

Tableau VIII

Noyau	73 Ta 181	75 Re 183	77 Ir 191	77 Ir 193	79 Au 197	81 Tl 203	81 Tl 205
I_0	7/2	5/2	3/2	3/2	3/2	1/2	1/2
μ observé	2,1	3,2	0,16	0,17	0,14	1,61	1,63
μ couches	1,72	4,80	0,12	0,12	0,12	2,79	2,79
μ Nilsson	1,50	3,50	0,02	0,02	0,05	2,2	2,2

Le tableau IX donne les valeurs expérimentales des moments quadrupolaires Q_0, obtenus à partir de la section efficace d'excitation coulombienne [3], et des moments quadrupolaires observés Q [34]. Ces valeurs sont comparées aux estimations théoriques calculées pour le modèle en couches (15) et pour le modèle unifié, dans l'approximation du couplage fort (16).

Tableau IX

Noyau	73 Ta 181	75 Re 185	77 Ir 191	77 Ir 193	79 Au 197	81 Tl 203	81 Tl 205
Q_0 (10^{-24} cm²)	6,94	6,30	3,16	3,23	2,56	1,74	1,59
δ	0,22	0,19	0,12	0,11	0,08	0,05	0.05
Q couches	0,20	0,18	0,14	0,14	0,14	0	0
Q mesuré	2,7	2,8	1,0	1,0	0,6		
Q couplage fort	3,2	2,2	0,5	0,5	0,4		

Ces confrontations ne mettent pas en évidence les domaines d'application respectifs du modèle en couches ou du modèle unifié. On notera toutefois que $Q_{\text{couplage fort}}$ et $Q_{\text{expérimental}}$ diffèrent peu, et que μ_{Nilsson} et $\mu_{\text{expérimental}}$ sont en accord satisfaisant, signifiant que le modèle unifié conduit pour ces données à l'interprétation la plus cohérente.

CONCLUSIONS

Ce travail résulte de l'application de différentes méthodes : spectrométrie β et γ, coïncidences électrons de conversion-β^-, coïncidences βγ et γγ, qui ont permis de préciser la nature d'un certain nombre de rayonnements et d'en découvrir plusieurs autres.

Un schéma cohérent des niveaux excités du noyau de Ir 193 a pu être établi.

L'examen des systématiques pour les noyaux ayant un nombre de masse voisin de 190 fait ressortir les points suivants :

a) Les configurations de plusieurs niveaux, — niveau fondamental et premier niveau excité 1/2 + des noyaux de Ir et de Au —, peuvent être interprétées à partir du modèle en couches.

b) Sous son aspect particulaire le modèle unifié rend compte :

— de l'allure de la variation de l'énergie des niveaux 11/2 — et 1/2 + ;

— du remplissage de la couche $h_{11/2}$ pour les noyaux de Au, ce qui explique que le spin du niveau fondamental de ces noyaux soit 3/2, — le même que pour les noyaux de Ir —, malgré l'addition de deux protons.

Les probabilités de transitions, dans les cas où elles ont pu être mesurées, sont en excellent accord avec les estimations théoriques calculées à partir des fonctions d'ondes de Nilsson.

c) Sous son aspect collectif, le modèle unifié permet les conclusions suivantes :

— les moments d'inertie des familles de rotation bâties sur le niveau fondamental présentent une brusque discontinuité lors du passage de Ir à Au, correspondant précisément au remplissage de la couche $h_{11/2}$;

— l'énergie du premier niveau excité des familles de rotation bâties sur le niveau de particule 1/2 + (spectre de rotation « anormal ») est compatible avec un facteur de découplage en excellent accord, pour les noyaux de Re 185, Ir 191 et 193, Au 193, 195 et 197, avec les prédictions théoriques de Nilsson.

En conclusion, la discontinuité observée dans la déformation des noyaux lors du passage de Ir à Au n'amène pas une brusque variation de la structure intrinsèque et des grandeurs nucléaires caractéristiques, variation qui aurait permis de définir la limite du domaine d'application d'un modèle nucléaire.

Il semble au contraire que, pour les noyaux allant de 75 Re (noyaux déformés) à 79 Au (noyaux presque sphériques), le modèle unifié soit seul en mesure d'apporter une interprétation cohérente des données expérimentales.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Alaga (G.). — *Nuclear Phys.*, 1957, **4**, 625.

(2) Alaga (G.), Alder (K.), Bohr (A.) et Mottelson (B. R.). — *Dan. Mat. Fys. Medd.*, 1955, **29**, n° 9.

(3) Alder (K.), Bohr (A.), Huus (T.), Mottelson (B. R.) et Winther (A.). — *Rev. Mod. Phys.*, 1956, **28**, 432.

(4) BERGSTRÖM (I.) et ANDERSON (G.). — *Arkiv fysik*, **12**, n° 19.
(5) BERNSTEIN (E. M.) et LEWIS (H. W.). — *Phys. Rev.*, 1957, **105**, 1524.
(6) BLATT (J. M.) et WEISSKOPF (V. F.). — *Theoretical nuclear physics*. Wiley and Sons, N. Y., 1952.
(7) BOEHM (F.) et MARMIER (P.). — *Phys. Rev.*, 1957, **105**, 974.
(8) BOHR (A.) et MOTTELSON (B. R.). — *Dan. Mat. Fys. Medd.*, 1953, **27**, n° 16.
(9) BURHOP (E. H. S.). — *The Auger effect*. Cambridge University Press, 1952.
(10) CONNORS (D. R.), MILLER (W. C.) et WALDMAN (B.). — *Phys. Rev.*, 1955, **100**, 1237 A (Verbal Report).
(11) CORK (J. M.), BRICE (M. K.), SCHMID (L. C.), KICKMANN (G. D.) et NINE (H.). — *Phys. Rev.*, 1954, **94**, 1218.
(12) CORK (J. M.), LEBLANC (J. M.), NESTER (W. H.), MARTIN (D. W.) et BRICE (M. K.). — *Phys. Rev.*, 1953, **90**, 444.
(13) DAVIS (R. H.), DIVATIA (A. S.), LIND (D. A.) et MOFFAT (R. D.). — *Phys. Rev.*, 1956, **103**, 1801.
(14) DE WAARD (H.). — *Thèse Uitgeverij Excelsior*, The Hague, 1954.
(15) DUBEY (V. S.), MALIK (S. S.), MANDEVILLE (C. E.) et MUKERJI (A.). — *Phys. Rev.*, 1958, **111**, 920.
(16) FARELLY (B.), KOERTS (L.), BENCZER (N.), VAN LIESHOUT (R.) et WU (C. S.). — *Phys. Rev.*, 1955, **99**, 1440.
(17) FEUVRAIS (L.) et SPIGHEL (M.). — *C. R. Acad. Sc.*, 1958, **247**, 287.
(18) GILLON (L. P.), GOPALAKRISHNAN (K.), DE SHALIT (A.) et MIHELICH (J. W.). — *Phys. Rev.*, 1954, **93**, 124.
(19) GOTTFRIED (K.). — *Phys. Rev.*, 1956, **103**, 1017.
(20) HUBERT (P.). — *Thèse Ann. Phys.*, 1953, **8**, 662.
(21) HUUS (T.) et ZUPANCIC (C.). — *Dan. Mat. Fys. Medd.*, 1956, **30**, n° 17.
(22) JOHANSSON (S.). — *Arkiv fysik*, 1952, **3**, 533.
(23) JOLY (R.), BRUNNER (J.), HALTER (J.) et HUBER (O.). — *Helv. Phys. Acta*, 1955, **28**, 403.
(24) KLINKENBERG (P. F. A.). — *Rev. Mod. Phys.*, 1952, **24**, 63.
(25) KONDAIAH (E.). — *Arkiv fysik*, 1951, **3**, 47.
(26) KUBOTA (H.). — *Report of the Institute of industrial Science Univ. Tokyo*, 1952, **2**, 205.
(27) MACGOWAN (F. K.). — *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 404.
(28) MACGOWAN (F. K.). — *Phys. Rev.*, 1954, **93**, 163.
(29) MACGOWAN (F. K.) et STELSON (P. H.). — *Phys. Rev.*, 1957, **107**, 1674.
(30) MACGOWAN (F. K.) et STELSON (P. H.). — *Phys. Rev.*, 1958, **109**, 901.
(31) MACK (J. E.). — *Rev. Mod. Phys.*, 1950, **22**, 64.
(32) MALIK (S. S.) et MUKERJI (A.). — *Bull. Amer. Phys. Soc.*, Série II, 1958, **3**, 64.
(33) MARTY (N.) et VERGNES (M.). — *Journ. Phys. et Rad.*, 1957, **18**, 233.
(34) MAYER (M. G.) et JANSEN (J. H. D.). — *Elementary theory of nuclear Shell structure*. Wiley and Sons, N. Y., 1955.
(35) MIHELICH (J. W.) et DE SHALIT (A.). — *Phys. Rev.*, 1953, **91**, 78.
(36) MIHELICH (J. W.) et GOLDHABER (M.). — *Phys. Rev.*, 1955, **98**, 1185 A.
(37) MIHELICH (J. W.), MACKEOWN (M.) et GOLDHABER (M.). — *Phys. Rev.*, **96**, 1954, 1450.
(38) MOSZKOWSKI (S. A.). — *Phys. Rev.*, 1953, **89**, 474.

(39) Mottelson (B. R.) et Nilsson (S. G.). — *Phys. Rev.*, 1955, **99**, 1615.
(40) Nablo (S. V.) et Johns (M. W.). — *Bull. Amer. Phys. Soc.*, Série II, **1**, 1956, 42.
(41) Nier (A. O.). — *Phys. Rev.*, 1937, **52**, 885.
(42) Nilsson (S. G.). — *Dan. Mat. Fys. Medd.*, 1955, **29**, n° 16.
(43) Nilsson (S. G.). — Communication privée.
(44) Nordling (C.), Siegbahn (K.) et Sokolowski (E.). — *Nuclear Phys.*, 1956, **1**, 326.
(45) Peker (L. K.) et Sliv (L. A.). — *VIIe Congrès de Spectroscopie nucléaire*, Leningrad, 1957.
(46) Pohm (A. V.), Lewis (W. E.), Talbot (J. H.) Jr. et Jensen (E. N.). — *Phys. Rev.*, 1954, **95**, 1523.
(47) Potnis (V. R.), Mandeville (E. C.) et Burlew (J. S.). — *Phys. Rev.*, 1956, **101**, 753.
(48) Pruett (C. H.) et Wilkinson (R. G.). — *Phys. Rev.*, 1955, **100**, 1237 A.
(49) Rose (M. E.). — Communication privée.
(50) Spighel (M.). — *Description appareillage (sous presse)*.
(51) Stelson (P. H.) et MacGowan (F. K.). — *Phys. Rev.*, 1955, **99**, 112 et 616 A.
(52) Strominger (D.), Hollander (J. M.) et Seaborg (G. T.). — *Rev. Mod. Phys.*, 1958, **30**, 585.
(53) Sunyar (A. W.). — *Phys. Rev.*, 1955, **98**, 653.
(54) Swann (J. B.) et Hill (R. D.). — *Phys. Rev.*, 1952, **88**, 831.
(55) von Siemens (W.). — *Ann. Physik*, 1953, 136.
(56) Waggoner (M. A.). — *Phys. Rev.*, 1951, **82**, 906.
(57) Zeldes (N.). — *Nuclear Phys.*, 1956-1957, **2**, 1 et 1958, **7**, 27.

Imprimé avec les *Annales de Physique*. *Le Gérant* : G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1960, 1er TRIMESTRE, N° D'ORDRE 3380, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 4035. — 2-1960.

ÉTUDE DE L'ÉMISSION DE PARTICULES ÉLECTRIQUEMENT CHARGÉES PRODUITE PAR LA PULVÉRISATION DES SOLUTIONS ÉLECTROLYTIQUES [1]

Par Paulette PANNETIER

INTRODUCTION

On sait depuis longtemps que la pulvérisation de certains liquides donne naissance à des particules électriquement chargées. Cette pulvérisation peut être produite par la division de gouttes en gouttelettes (chutes d'eau, écoulement turbulent de gouttes dans des tuyaux, soufflage de gouttes au moyen de jets de gaz comprimés, écrasement et rebondissement de gouttes sur des parois solides) ; elle peut être produite également par l'éclatement de bulles de gaz à la surface des liquides.

Parmi les premiers expérimentateurs, citons Lénard qui, ayant été frappé de constater la conductibilité de l'air au voisinage des chutes d'eau avait dès 1892 rapporté ce phénomène à la pulvérisation de l'eau, et Lord Kelvin lequel a montré en 1894 que l'air qui a barboté dans l'eau est chargé négativement, et que cette charge diminue quand on ajoute à l'eau des sels ou des acides.

De nombreux travaux faits à cette époque et postérieurement ont apporté des renseignements dont l'étude montre la grande complexité de ce phénomène.

Les procédés expérimentaux utilisés par les divers auteurs peuvent être classés de la façon suivante :

Quelques auteurs pulvérisent des gouttes en les faisant tomber dans un courant gazeux suffisamment rapide, ou avec un pulvérisateur du type Vaast ou du type Gouy.

Chez certains expérimentateurs, les gouttelettes ainsi formées sont projetées sur une paroi rigide, conductrice ou isolante. Elles communi-

[1] Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences physiques et soutenue le 10 avril 1957 devant la commission d'examen.

quent leur charge électrique à cette paroi qui est reliée à un électromètre permettant de mesurer cette charge (6) (13) (21) (28).

D'autres expérimentateurs entraînent les gouttelettes par un courant gazeux dans un cylindre de Faraday ou dans un condensateur où leur charge peut être mesurée (3) (11) (26) (34).

Un autre procédé consiste à faire barboter un gaz dans un liquide ; les bulles, en éclatant, projettent des gouttelettes qui sont entraînées par un courant gazeux dans un cylindre de Faraday ou dans un condensateur de mesure (7) (9) (12) (14) (25).

Ces procédés ne sont pas entièrement satisfaisants pour l'étude du phénomène de l'électrisation des gouttes, car ils produisent des effets perturbateurs qui peuvent fausser les résultats, et que je vais passer en revue rapidement :

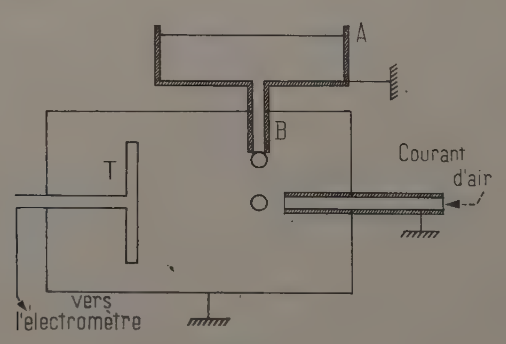


Fig. 1.

Dans le cas de la goutte qui tombe dans un courant gazeux (fig. 1), la goutte serait déjà chargée (avant d'être divisée en gouttelettes) par le potentiel de contact entre le tube B et le liquide de la goutte. En outre, des gouttelettes même neutres projetées sur la cible T pourraient, d'après Gill et Alfrey (21), rebondir en emportant une charge d'un certain signe du fait du potentiel de contact qui s'établit entre la cible T et la goutte pendant l'instant de leur contact. Gill et Alfrey attribuent presque entièrement à ce processus secondaire, la forte électrisation négative des gouttelettes d'eau mentionnée dans la littérature, car ils pensent que le processus primaire de la division de la goutte en gouttelettes par le souffle d'air doit produire autant de gouttelettes positives que de gouttelettes négatives.

Gill et Alfrey travaillent d'après les idées d'Helmholtz d'après lesquelles au contact de deux substances, il y aurait une couche double qui crée une différence de potentiel.

Il conviendrait donc, pour faire une étude correcte du processus primaire, d'éliminer le processus secondaire du rebondissement sur une

paroi. Or, les méthodes où l'on entraîne les gouttelettes dans un condensateur de mesure n'excluent pas cet effet, car il y a inévitablement des chocs sur les parois des conduits pouvant donner lieu à ce même phénomène ; c'est-à-dire que les gouttelettes frapperaient les parois des conduits en y laissant une charge positive et emporteraient en rebondissant une charge négative : d'où un excès de gouttelettes chargées négativement arrivant dans le condensateur de mesure. Gill et Alfrey critiquent dans ce sens les expériences de Zeleny et d'autres, qui attribuaient cette charge négative à la pulvérisation initiale des gouttes.

En outre des phénomènes de rebondissement, il peut y avoir des recombinaisons de gouttelettes pendant leur trajet et des pertes de gouttelettes par adhésion aux parois, qui perturbent également la charge finalement mesurée.

Les auteurs qui ont étudié la pulvérisation de surfaces liquides par éclatement de bulles ont entraîné également par un courant gazeux les gouttelettes hors du barboteur, si bien que les effets parasites ci-dessus ont pu également intervenir dans le conduit de sortie.

Dans un autre ordre d'idées, nous remarquons qu'ils ont produit les bulles gazeuses en insufflant un gaz à travers des capillaires dont les diamètres sont tels que les bulles étaient relativement grosses et de dimensions non uniformes, et que le barbotage était assez turbulent pour qu'il se produise en plus de la pulvérisation du film de la bulle, des projections de masses importantes venant du sein du liquide, pour lesquelles le processus d'électrisation peut ne pas être le même que pour les pellicules superficielles des bulles plus fines.

Pour éliminer ces divers inconvénients, nous avons mis au point une méthode nouvelle. Cette méthode se distingue des précédentes par le choix du barboteur et par le dispositif pour mesurer les charges.

CHAPITRE PREMIER

Méthode et appareillage utilisés.

Nous produisons (fig. 2) des bulles extrêmement fines (une fraction de millimètre de diamètre) en envoyant un gaz sous une pression convenablement réglée (de l'ordre de 2 kg/cm²) à travers une membrane en verre d'Iéna fritté de porosité dite G5(F) (habituellement employée comme filtre à bactéries). Cette membrane, soudée à l'extrémité d'un tube en verre par lequel arrive le gaz, occupe le fond d'un récipient en verre pyrex qui contient le liquide à étudier. Les bulles

gazeuses débouchant de la membrane dans le liquide montent lentement à sa surface ; leurs dimensions n'ont pu être mesurées avec exactitude (les bulles, éclairées convenablement, apparaissent comme des points lumineux dans le liquide). Elles éclatent à la surface en produisant un brouillard extrêmement ténu qui paraît homogène à l'œil.

Un système collecteur en acier inoxydable est placé à une distance

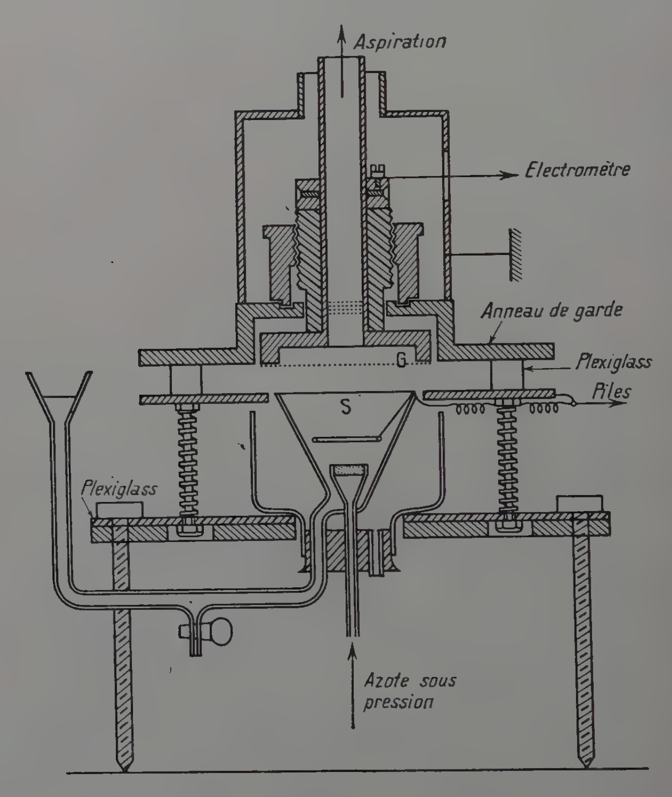


Fig. 2.

réglable de la surface du liquide. Il est constitué par une toile métalli que tendue sous une sorte de cloche peu profonde. Les particules d brouillard peuvent être aspirées à travers cette grille grâce à un pompe à air centrifuge, mais, avant de passer dans le conduit relié à l pompe, elles se déchargent au contact de cette toile métallique et a contact de plusieurs autres toiles métalliques disposées au-dessus de l première. Tout le système collecteur, convenablement isolé, est relié un électromètre qui permet de mesurer la charge acquise. Le collecteu

portant la grille est entouré d'un anneau de garde. Ce collecteur forme une armature d'un condensateur plan dont la seconde armature est constituée par la surface du liquide, qui est aussi entourée d'un anneau de garde. Un anneau de platine est plongé dans le liquide qui peut ainsi être mis à un potentiel déterminé.

Dans cette méthode, les gouttelettes sont déchargées (en vue de l'étude de leur charge) avant qu'elles n'aient cheminé dans des conduits : donc pas de perte de charges électriques par adhésion aux parois ou par recombinaison et pas de rebondissement aux parois avec apparition ou changement de charge. Dans ce cas, un phénomène éventuel de rebondissement contre la grille collectrice ne peut pas perturber la charge totale puisqu'en définitive toutes les particules se déchargent sur le système collecteur (En éclairant l'espace compris entre la surface liquide et la grille, on peut se rendre compte de l'efficacité de l'aspiration). En outre, en supposant qu'une gouttelette en passant dans une maille de la toile métallique soit divisée en plusieurs autres en frottant contre le fil de cette maille, les gouttelettes ainsi engendrées sont comme précédemment déchargées sur le système collecteur et contribuent à la charge totale comme l'aurait fait la gouttelette initiale non divisée dont la charge aurait été la somme des charges de ces gouttelettes.

Le gaz utilisé est de l'azote comprimé. D'après la littérature, la nature du gaz qui barbote n'a pas une influence essentielle ce qui montre que la quantité de gaz dissoute dans le liquide n'intervient pas notablement (1). Avant d'arriver à la membrane, il traverse le dispositif classique destiné à le dessécher et à arrêter les charges électriques développées dans le gaz lors de sa détente. Peu avant d'arriver dans le filtre, il passe à travers une fine toile métallique tendue dans un tube métallique mis à la terre et destiné à débarrasser le gaz des charges électriques résiduelles éventuelles. On a d'ailleurs vérifié en isolant ce tube et en le reliant à un électromètre, qu'il n'acquiert pas de charge lors du passage du gaz, donc que le gaz ne contient pas de charges, et que le frottement du gaz contre la toile métallique n'en crée pas non plus.

En outre, nous avons vérifié que le simple passage du gaz à travers la membrane en verre fritté à l'état sec ne développe pas de charges (On fait passer le gaz à travers la membrane sans mettre de liquide dans le récipient et on aspire l'air surmontant la membrane, avec le système d'aspiration précédemment décrit, à travers la grille collectrice G : on ne constate aucune charge à l'électromètre relié à G).

Nous espérons donc dans ces conditions, mesurer *la totalité* de la charge des gouttelettes, charge due *uniquement* à la pulvérisation de la surface du liquide par éclatement des bulles. En outre, grâce à

(1) Nous verrons cependant dans notre etude l'influence de gaz tels que le gaz carbonique qui, dissous dans l'eau, se dissocie partiellement en ions.

l'homogénéité et à la petitesse de ces gouttelettes, nous espérons qu'elles proviennent d'une couche superficielle très mince.

Notre méthode présente en outre l'avantage de permettre l'étude de la pulvérisation des liquides en présence d'un champ électrique appliqué, autrement dit en fonction d'une charge électrique induite à la surface. On peut, en effet, établir une différence de potentiel entre le liquide et l'électrode collectrice dont le potentiel, fonction de la charge collectée, reste voisin de zéro (± 0,3 volt au maximum). L'étude en fonction d'un champ électrique n'a, à ma connaissance, été faite dans la littérature que par L. Bloch (7), qui disposait un disque collecteur au dessus d'une solution d'acide chlorhydrique dans laquelle il produisait un dégagement d'hydrogène par l'attaque de grenaille de zinc par l'acide chlorhydrique et il appliquait un champ électrique entre la solution et le disque. Mais, dans l'expérience de L. Bloch, la concentration de l'électrolyte varie dans le temps et aucune étude n'est faite en fonction de cette concentration.

Remarque. — Avec notre système collecteur des charges électriques des gouttelettes, nous mesurons la charge *globale* des gouttelettes. Si certaines gouttelettes portent une charge positive, les autres une charge négative, nous mesurons la somme de ces charges, donc *l'excès* des charges d'un signe par rapport à celles de l'autre signe, si excès il y a. Par contre, la méthode où l'on entraîne les gouttelettes dans un condensateur de mesure, qui comporte les inconvénients déjà mentionnés, a du moins l'avantage suivant. Le condensateur est par exemple cylindrique et comporte une électrode centrale isolée et reliée à un électromètre. Suivant le signe du potentiel appliqué à cette électrode, elle capte les charges positives ou négatives. On peut ainsi connaître séparément l'intensité de ces deux charges. Une méthode plus perfectionnée consiste à utiliser un condensateur du genre tube d'Erikson qui permet en outre d'étudier la mobilité des différentes gouttelettes. Cette étude a été faite en particulier par Chapman (12) qui a fait l'hypothèse que les mobilités des différents porteurs dépendent de l'épaisseur de la couche de la surface affectée par la pulvérisation. Dans le cas de notre barbotage extrêmement fin et non turbulent, nous espérons avoir des porteurs de dimensions beaucoup plus homogènes. En outre, comme le fait remarquer Chapman lui-même, « tous les groupes de porteurs observés ont sans doute subi une évaporation et leurs dimensions d'équilibre sont déterminées par leur âge, leur charge, la tension superficielle, la pression de vapeur des gouttelettes, et les conditions d'humidité. Les groupes observés sont alors caractéristiques, moins de la couche de la surface, que de ces conditions ».

Ajoutons à cela les objections déjà citées, à savoir que les porteurs ont pu subir dans leur cheminement vers le condensateur de mesure des modifications dans leur nombre (pertes aux parois, recombinaisons)

et dans leur charge (hypothèse de Gill et Alfrey du rebondissement aux parois avec séparation de deux charges dont l'une reste sur la paroi et l'autre est emportée par le gaz vers le condensateur de mesure).

Pour toutes ces raisons, on peut craindre que les différents groupes de mobilités ainsi analysés ne reflètent pas fidèlement ceux émis par la pulvérisation initiale de la surface liquide. Nous préférons donc nous limiter à l'étude de la charge *globale* des gouttelettes émises.

But de cette étude. — On retient des études citées plus haut que la charge des gouttelettes, sa grandeur et son signe, dépendent essentiellement de la nature du liquide pulvérisé. Mais les résultats sont souvent contradictoires en raison de l'influence énorme du degré de pureté des liquides étudiés. Parmi les liquides purs l'eau semble se comporter d'une façon très particulière en donnant des gouttelettes portant une charge négative importante par rapport aux autres liquides. De plus l'addition à l'eau d'électrolytes diminue cette charge, et, pour quelques auteurs, l'annule pour une concentration suffisante et peut l'inverser, la charge positive résultante étant toutefois extrêmement faible (le 1/1 000 de la charge négative de l'eau).

Jusqu'à présent les explications qui ont été données de ces phénomènes sont les suivantes :

Lénard avait émis l'hypothèse de l'existence d'une couche double à la surface de l'eau, liée à une certaine répartition des molécules, et telle que la couche négative serait du côté le plus extérieur de l'eau. La pulvérisation, en affectant surtout la pellicule superficielle de l'eau, donnerait naissance à des gouttelettes qui, pour la plupart, emporteraient cette charge négative. Il fait reposer sa théorie de la double-couche sur une certaine structure de l'eau, formée de molécules complexes, et il suppose en outre que des électrons sont libres de passer dans cette couche entre des molécules voisines. Quand on ajoute un électrolyte à l'eau, les ions modifient la structure de la double-couche d'où leur influence sur le phénomène étudié.

Jusqu'à il y a quelques années, tous les auteurs qui ont étudié ce phénomène l'ont interprété sur la base de la théorie de Lénard ; pourtant depuis Lénard, on a pu formuler des idées plus précises sur la structure de l'eau et des solutions électrolytiques. Notamment, l'eau ne serait pas formée de molécules complexes mais aurait la configuration décrite par Bernal et Fowler (4). En outre, des études plus récentes sur les doubles-couches aux interphases ont montré que nous sommes loin de connaître l'exacte réalité sur ces structures (1) (15). Il était donc intéressant de reprendre cette étude. M. le Professeur E. Darmois, en étudiant le mécanisme de la triboélectricité dans le cas des corps solides, pense que pour les liquides comme pour les solides, « la production des charges a lieu par rupture d'une organisation à liaisons électriques » (16) (31). Cette conception s'appuie notamment sur les

expériences de Milhoud sur la machine à vapeur d'eau d'Armstrong. Milhoud a montré que « les charges sont produites par le mouvement turbulent des gouttes d'eau. Dans un écoulement laminaire ou avec de la vapeur surchauffée la charge est nulle » (31).

Nous verrons à la fin de cette étude l'application de cette conception. Mlle G. Sutra (31) a suggéré l'intérêt d'une étude de ce phénomène avec un champ électrique extérieur.

Par ailleurs une autre hypothèse a été émise récemment par Gill et Alfrey (21) comme je l'ai déjà dit. Elle attribue l'électrisation mesurée à un processus secondaire dû au dispositif expérimental. Comme nous l'avons vu, notre dispositif expérimental est tel qu'il doit permettre de se prononcer sur la validité de cette hypothèse.

CHAPITRE II

Résultats expérimentaux.

Nous avons fait une étude de ces phénomènes pour l'eau et pour différents électrolytes de concentrations diverses en présence d'un champ électrique variable.

D'après la description faite du dispositif expérimental, il fonctionne de la façon suivante :

La surface du liquide où viennent éclater les bulles forme l'électrode inférieure S d'un condensateur plan dont l'électrode supérieure G est constituée par la grille collectrice (fig. 2).

A. — Examinons d'abord ce qui se passe quand il n'y a pas d'aspiration au-dessus du liquide à travers la grille (30). Alors l'espace compris entre les deux électrodes S et G contient les gouttelettes d'eau provenant de l'éclatement des bulles ; on constate avec un éclairage convenable qu'un certain nombre d'entre elles sont expulsées avec une vitesse initiale suffisamment grande pour qu'elles frappent la grille collectrice située par exemple à 1 cm. au dessus de la surface liquide ; la plupart y restent adhérentes ; les autres, ainsi que celles qui n'ont pas été projetées aussi haut, retombent dans le liquide.

Appliquons un champ électrique entre S et G. On constate que les gouttelettes projetées avec une vitesse très grande atteignent encore G sans paraître être affectées par le champ. Les autres gouttelettes projetées moins haut ont leur mouvement changé par l'établissement du champ ; les unes sont freinées, les autres accélérées ; elles portent donc une charge électrique et elles se déplacent sous l'effet de la résultante du champ et de la pesanteur, en subissant, de plus, un freinage dû à la résistance de l'air. Ainsi la grille G attire celles qui portent des charges

de signe contraire au sien, et, quand on fait croître le champ, elle en soustrait de plus en plus à la pesanteur.

Quand la grille G est négative par rapport à la surface du liquide (ce dernier étant relié au pôle positif), elle recueille les gouttelettes chargées positivement ; si elle est reliée à l'électromètre, on observe un courant que nous appellerons « positif » et désignerons par i^+ ; quand G est positive par rapport à la surface reliée au potentiel négatif, elle recueille les gouttelettes chargées négativement, et on observe à l'électromètre un courant dit « négatif » que nous appellerons i^-.

Cas de l'eau pure. — La courbe de ces courants en fonction du champ électrique appliqué entre S et G pour l'eau bidistillée est repré-

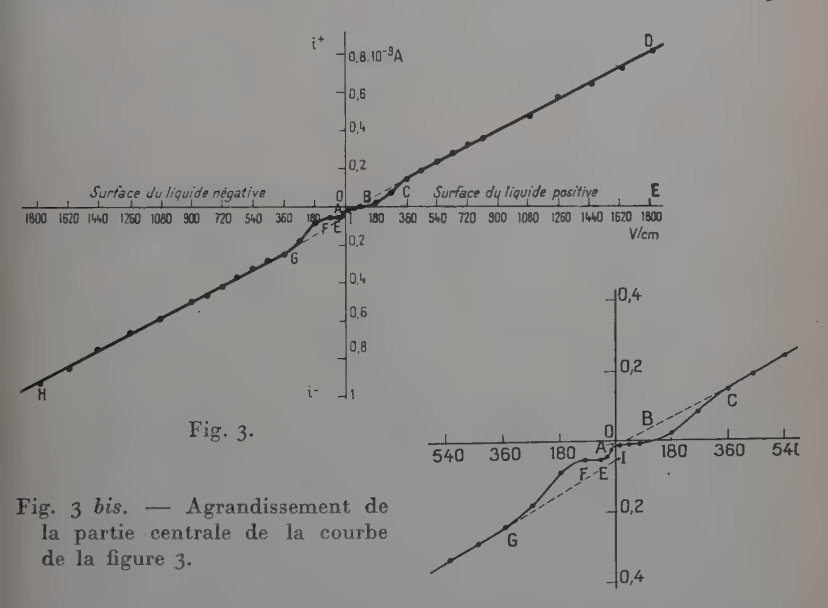


Fig. 3.

Fig. 3 *bis*. — Agrandissement de la partie centrale de la courbe de la figure 3.

sentée sur la figure 3. On y a porté en abscisses la grandeur du champ électrique appliqué entre S et G, et en ordonnées les courants mesurés à l'électromètre. Sur cette figure, on voit :

1) *Lorsque le champ est nul*, on a en OA un courant i_0^- négatif ; ce courant est donc dû à la décharge des gouttelettes qui ont une vitesse de projection initiale suffisamment grande pour atteindre la grille ; puisque ce courant i_0^- est négatif, c'est que les gouttelettes possèdent un excès de charges négatives.

2) *Quand le champ n'est pas nul*, et est tel que la surface du liquide est positive, nous observons sur la partie AB de la courbe

(B étant le point d'intersection avec Ox) que le courant est encore négatif mais diminue en valeur absolue quand le champ croît. Il peut diminuer pour plusieurs raisons : soit que les gouttelettes négatives sont en moins grand nombre du fait d'une modification de l'état électrique de la surface qui est chargée positivement par le champ, soit que les gouttelettes négatives encore existantes soient repoussées par le champ, soit qu'il y ait une émission accrue de gouttelettes positives du fait de l'état électrique (positif) de la surface, soit que davantage de gouttelettes positives soient attirées jusqu'à la grille du fait du champ croissant. Nous reviendrons par la suite sur ces divers points.

Au point B de la courbe (correspondant à un champ de 150 volts/cm environ dans les conditions d'expérience de la courbe) le courant est nul, c'est-à-dire que la somme des charges positives et négatives des gouttelettes qui arrivent sur G est nulle. A partir de B, en raison du champ croissant, le courant devient positif c'est-à-dire que l'apport de charges positives l'emporte sur l'apport de charges négatives, et cela peut être encore dû à la résultante des diverses actions mentionnées plus haut.

A partir du point C, la variation du courant i^+ devient linéaire avec le champ. On peut supposer que cela signifie que pour les champs supérieurs à une certaine grandeur (360 volts/cm dans les conditions d'expérience) la totalité des gouttelettes positives est captée, et que la variation du courant ne dépend plus du nombre de gouttelettes captées, mais seulement de leur charge, et que leur charge croît proportionnellement au champ. En effet elles proviennent d'une surface chargée positivement dont la charge est elle-même proportionnelle au champ. Toutefois nous remarquons que *la droite CD ne passe pas par l'origine*, mais coupe l'axe des ordonnées précisément en A. On peut interpréter ce fait en disant que dans la région CD, et quelle que soit la valeur de E, la grille recueille un courant positif proportionnel au champ, diminué de la valeur du courant $i_0^- = OA$ qui était fourni sous champ nul par les gouttelettes qui atteignaient G par le seul fait de leur grande vitesse de projection. Il faut donc en conclure que, jusqu'à des champs de 1 800 volts/cm, tels que la surface est chargée positivement, le barbotage fait sortir quand même de cette surface des gouttelettes porteuses d'une charge négative et émises avec une grande vitesse.

Il est assez compréhensible que lorsque la surface est chargée positivement, elle communique aux gouttelettes qui proviennent de sa pulvérisation une charge positive proportionnelle au champ.

Il est également compréhensible que si en outre, des gouttelettes négatives sortent du liquide, et si elles ont une vitesse de sortie suffisante, elles atteignent la grille G malgré un champ électrique contraire.

Mais ce qui peut étonner, c'est que lorsque la surface est chargée

positivement, elle puisse émettre des gouttelettes négatives comme nous venons de le constater. Nous proposons une explication de ce fait à la fin de ce travail.

3) Continuons l'examen de la courbe de la figure 3 : Quand le champ est tel que la surface du liquide est chargée négativement, la grille G étant positive, on observe pour des champs faibles (portion AE) un accroissement des courants négatifs quand le champ croît, puis un palier EF. Nous pensons alors que la grille, attractive cette fois pour les gouttelettes négatives, attire de plus en plus de gouttelettes négatives, qui sont déjà produites sous champ nul mais qui n'ont pas une vitesse suffisante pour vaincre la pesanteur et atteindre la grille sous champ nul ; dès que le champ croît elles sont attirées par G ; en E elles sont toutes captées puisque de E à F le courant est sensiblement constant, et ce n'est qu'à partir de F que se fait sentir l'enrichissement de la couche superficielle du liquide en charges négatives cette fois. De F à G davantage de gouttelettes sont soustraites à la pesanteur et en outre leur enrichissement en charges augmente avec le champ. De G à H toutes les gouttelettes sont captées par la grille, et l'accroissement de i^- proportionnellement au champ est dû uniquement à l'enrichissement, correspondant au champ, de la surface émettrice des gouttelettes, donc des gouttelettes elles-mêmes.

Ici encore le fait qu'il paraît intéressant de dégager est le suivant : la droite HG prolongée coupe l'axe des i en un point I qui a sensiblement la même ordonnée que le palier EF. Cela peut signifier que dans la région GH, où toutes les charges dues à l'enrichissement de la surface correspondant au champ sont captées, il s'y ajoute les charges négatives émises sous champ nul et correspondant à un courant $I_0^- = OI$.

Remarquons que dans la discussion du paragraphe 2 précédent, le courant négatif sous champ nul qui intervenait dans le courant total était égal à $i_0^- = OA$. et non pas à $I_0^- = OI$. On peut expliquer ce fait en admettant que, sous champ nul, et à plus forte raison sous champ retardateur, seules arrivent sur la grille les gouttelettes qui ont une vitesse de projection suffisante ; les gouttelettes de vitesse faible sont rejetées. Dans le cas d'un champ attractif au contraire, celui-ci favorise l'arrivée de toutes les gouttelettes négatives sur la grille. D'après la courbe de la figure 3, il faut, dans les conditions de l'expérience, un champ de 45 volts/cm environ pour les capter toutes.

En résumé, sous champ nul, l'excès des charges négatives des gouttelettes émises, correspondrait, si elles étaient toutes captées, à un courant $I_0^- = OI$. Le courant $i_0^- = OA$ correspond à la charge de celles de ces gouttelettes qui atteignent effectivement le plateau.

Ainsi, dans ce cas où la surface du liquide est chargée négativement, comme dans le cas où elle est chargée positivement, les gouttelettes portent une charge liée directement à un enrichissement en charge de la couche superficielle dépendant du champ et il se superpose à cette

charge un excès de charges négatives indépendant, pour une polarité donnée, du champ électrique appliqué, mais différent pour les deux polarités.

B. — Rappelons que la courbe de la figure 3 dont nous venons d'essayer d'interpréter l'allure, a été obtenue en l'absence d'aspiration à travers la grille.

Si l'on produit une aspiration suffisante, dirigée de bas en haut, toutes les gouttelettes sont alors captées par la grille, parce que l'on remplace de la sorte la force de freinage due à la résistance de l'air dont l'effet venait renforcer la pesanteur, par une force ascensionnelle qui neutralise l'effet de la pesanteur. En effet, on observe, dans ce cas, que les courbes caractéristiques *courant-champ appliqué* sont modifiées dans un sens que nous allons maintenant examiner en comparant les courbes obtenues avec aspiration aux courbes sans aspiration que nous venons de voir.

Remarquons d'ailleurs que l'on peut très bien envisager une étude en fonction de l'intensité de l'aspiration, étude qui permettrait de préciser la distribution, selon les vitesses initiales, en groupes de porteurs tout comme dans les méthodes à entraînement gazeux dans un condensateur d'Erikson.

La figure 4 montre la courbe précédemment obtenue avec l'eau sans aspiration (fig. 4 *a*) et la courbe obtenue quand on établit une aspiration de l'air contenu dans l'espace SG à travers la grille (fig. 4 *b*). Etudions cette dernière courbe et remarquons :

1) Quand la surface est chargée négativement, on obtient pour i, dans tout le domaine des champs étudié, une droite IH qui se superpose exactement à la droite GH de la courbe sans aspiration (*a*), et qui passe pour un champ nul par le même point I. Cela signifie que le seul effet de l'aspiration a été d'amener, sur la grille collectrice, les gouttelettes que le champ électrique, dans la région IG de la courbe (*a*) (sans aspiration), était trop faible pour capter. On voit que l'aspiration permet en particulier de recueillir sous champ nul la totalité du courant négatif $I_0^- = OI$ et non plus seulement le courant $i_0^- = OA$ dû aux seules gouttelettes qui atteignaient la grille.

2) Quand la surface est chargée positivement, on voit en comparant les deux courbes (avec et sans aspiration) que l'aspiration, dans le domaine JC de la courbe (*b*) a pour effet de capter les gouttelettes positives pour lesquelles le champ attractif était insuffisant (région BC de la courbe (*a*)). La droite JD de la courbe (*b*) coupe l'axe des i au point A tel que $OA = i_0^-$ comme la droite CD de la courbe (*a*). En outre la région AB est devenue IJ avec $OJ < OB$, c'est-à-dire que le champ nécessaire pour annuler les courants négatifs est plus petit avec l'aspiration qu'en l'absence d'aspiration, parce que davantage de charges positives sont captées du fait de l'aspiration. Le décalage des droites IH

et JD montre que la répulsion du champ électrique dans la région JD, vis-à-vis d'une partie des gouttelettes négatives, l'emporte sur l'effet de l'aspiration.

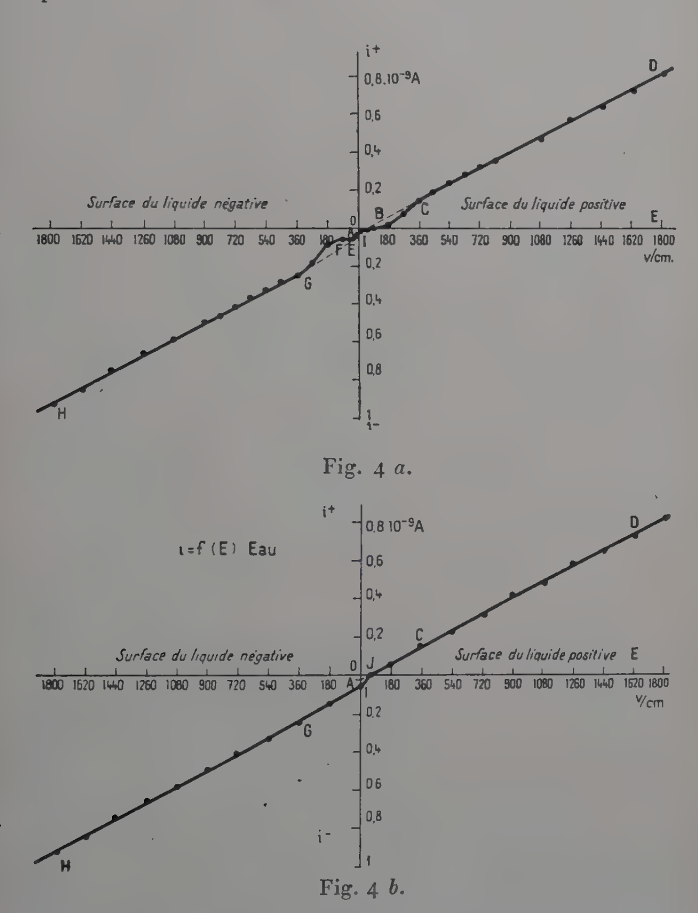


Fig. 4 *a*.

Fig. 4 *b*.

Conclusion de l'étude des courbes caractéristiques courant-champ appliqué, pour l'eau avec et sans aspiration. — *a*) Nous avons expliqué dans le chapitre « méthode de mesure et appareillage » que notre méthode, notamment quand il y a aspiration des gouttelettes à travers la grille, élimine les processus secondaires susceptibles de fausser les résultats. Nous pouvons donc dire, comme premiere conclusion de notre étude, que la pulvérisation de surfaces d'eau par barbotage donne bien naissance à des gouttelettes portant un excès de charges négatives, et que c'est là un effet qui est inhérent au phéno-

mène de pulvérisation superficielle, et qu'il n'est pas dû, contrairement à certaines hypothèses, à des processus secondaires.

b) De plus l'étude de l'influence d'un champ électrique sur la surface du liquide a montré que le courant négatif qui se produit sous champ nul est encore émis quand la surface du liquide porte une charge positive ou négative. Ce courant négatif se superpose au courant provenant de la charge induite par le champ à la surface du liquide, autrement dit au courant provenant de l'enrichissement de la surface en ions du signe imposé par le champ électrique appliqué (l'étude a été faite pour des champs allant de 0 à 1 800 volts/cm).

Schéma électrique de notre système de mesure. — L'eau bidistillée étant très peu conductrice, ainsi que les solutions les plus diluées étudiées, on peut se demander si la charge émise à la surface est renouvelée suffisamment rapidement, autrement dit, s'il ne se produit pas de chute de potentiel entre l'anneau et la surface.

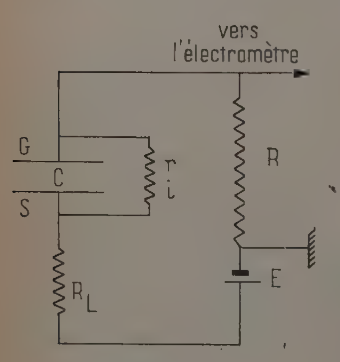


Fig. 5.

L'ensemble de notre système de mesure peut être représenté par le schéma électrique de la figure 5.

Un système de piles de f. e. m. E sert à charger le condensateur SG.

Le transport de charges par les gouttelettes entre S et G peut être considéré comme un courant de fuite i du condensateur.

Par conséquent tout se passe comme si le condensateur SG avait une résistance de fuite r.

Soit R_L la résistance électrique de la colonne liquide contenue dans le récipient où a lieu le barbotage (entre l'anneau qui y est plongé et la surface).

Soit R la résistance de charge interposée entre l'aiguille isolée de l'électromètre et la terre.

Quand le régime permanent est atteint, le courant i est égal à :

$$i = \frac{E}{R + R_L + r}$$

soit :

$$R + R_L + r = \frac{E}{i}.$$

Par exemple sur la courbe de la figure 7, pour $E = 1\,800$ volts/cm, on a $i \simeq 0{,}20.10^{-9}$ ampères. On en déduit :

$$R + R_L + r \simeq 1.10^{13} \text{ ohms}.$$

Les résistances R utilisées étaient de l'ordre de 10^9 à 10^{10} ohms (10^9 dans le cas de cet exemple). Quant à la résistance R_L on la calcule à partir de la mesure de la résistivité du liquide, elle est de l'ordre de 10^6 ohms. On voit alors que R et R_L sont négligeables devant 10^{13} ohms. On a pratiquement : $r \simeq 1.10^{13}$ ohms et le courant i est égal sensiblement à $i = \frac{E}{r}$.

Autrement dit, la totalité de la tension appliquée se retrouve entre les électrodes du condensateur SG.

Influence des caractéristiques des bulles. — Si C est la capacité du condensateur SG, la surface acquiert, dans un champ de E volt/cm, la charge $Q = CE$; une fraction f de cette charge, soit $fQ = fCE = kE$ (k étant une constante) passe dans les gouttelettes ; la pente des droites (branches linéaires des courbes de la figure 4) est donc $k = fC$.

Soit n le nombre des bulles qui éclatent par seconde, s l'élément de pellicule superficielle projetée par la bulle qui éclate ; ns représente alors la surface pulvérisée par seconde et $\frac{ns}{S}$ est la fraction de la surface totale pulvérisée par seconde. Nous adopterons l'hypothèse faite par G. Sutra (31) selon laquelle la charge induite par le champ électrique à la surface du liquide est localisée dans une couche suffisamment mince pour que la pellicule pulvérisée par une bulle la contienne entièrement en épaisseur.

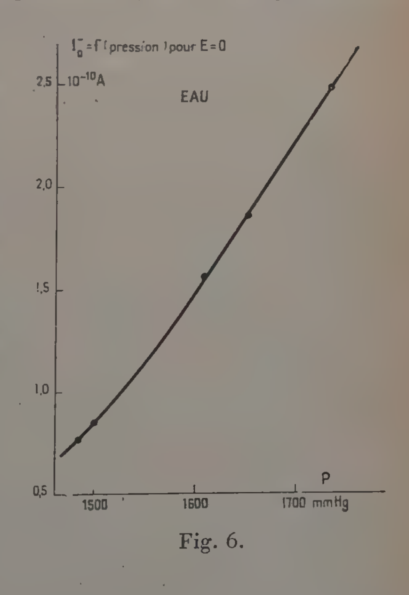


Fig. 6.

Dans ces conditions la fraction de charge f emportée par les gouttes est égale à la fraction de surface pulvérisée par seconde, c'est-à-dire à $\frac{ns}{S}$. La pente des droites obtenues est alors dans cette hypothèse : $k = fC = \frac{ns}{S}C$. Elle dépend donc du nombre de bulles qui éclatent par seconde et de la dimension des bulles. La question se pose alors de savoir dans quelle mesure la variation de ces grandeurs avec la concentration des solutions peut influer sur les pentes des droites considérées, et sur les courants obtenus sous champ nul qui, eux aussi, varient avec la valeur de la fraction de surface pulvérisée.

Les courbes courant-champ que nous avons étudiées pour divers

électrolytes en vue de leur comparaison ont été établies *pour une pression de gaz constante* à la membrane de verre fritté. Quand cette pression augmente, le nombre de bulles produites augmente, ainsi que le nombre des gouttelettes et la charge totale recueillie, comme le montre la courbe de I_0^- en fonction de la pression, relative à l'eau sous champ nul (fig. 6).

En outre, pour une pression de gaz constante et une même membrane, les caractéristiques des bulles dépendent de la nature du liquide, et ceci aussi bien à l'interface membrane-liquide que liquide-air. Théoriquement on peut calculer le rayon R d'une bulle issue d'un tube capillaire de rayon intérieur r ; en effet, la bulle se détache de l'orifice quand sa grosseur est telle que sa force ascensionnelle $\left(\frac{4}{3}\pi R^3 \rho g\right)$ est à peine supérieure à la force capillaire entre l'orifice et la bulle ($2\pi r\sigma$), ρ est la différence entre les densités du liquide et du gaz, σ est la tension superficielle.

Indépendamment de l'étude du phénomène d'ionisation qui nous intéresse, on trouve dans la littérature (5) des études expérimentales portant spécialement sur la formation de bulles dans un liquide. Il résulte de ces études que la dimension réelle des bulles est assez éloignée de la valeur théorique. Nous n'entrerons pas dans les détails des facteurs qui interviennent d'une façon extrêmement complexe, mais nous retiendrons seulement qu'il n'existe pas à ce jour de relation précise entre la dimension des bulles et la nature du liquide (densité, viscosité, tension superficielle) qui permette de fixer ou de connaître avec certitude la dimension des bulles.

En produisant un barbotage sous une pression déterminée dans les diverses solutions que nous avons étudiées, nous avons constaté à l'œil nu que le barbotage a le même aspect pour l'eau et les solutions de concentration inférieure à 1.10^{-3} N. Par contre, pour les solutions plus concentrées l'aspect change très sensiblement : les bulles deviennent encore plus ténues mais plus nombreuses. Nous nous sommes limitée à l'étude comparative des solutions pour de grandes dilutions pour ne pas avoir à tenir compte de la variation des dimensions des bulles, variation difficile à apprécier.

Remarquons d'ailleurs que les auteurs qui ont étudié l'ionisation des gouttelettes par barbotage ne se sont pas préoccupés de cette influence.

Courbes courant-champ obtenues pour divers électrolytes [1] (avec l'aspiration). — La figure 7 représente une courbe relative à l'eau bidistillée ainsi que les courbes obtenues avec des solutions d'acide nitrique de concentrations différentes.

[1] Les produits chimiques utilisés sont de haute pureté (produits Johnson-Matthey et Merck).

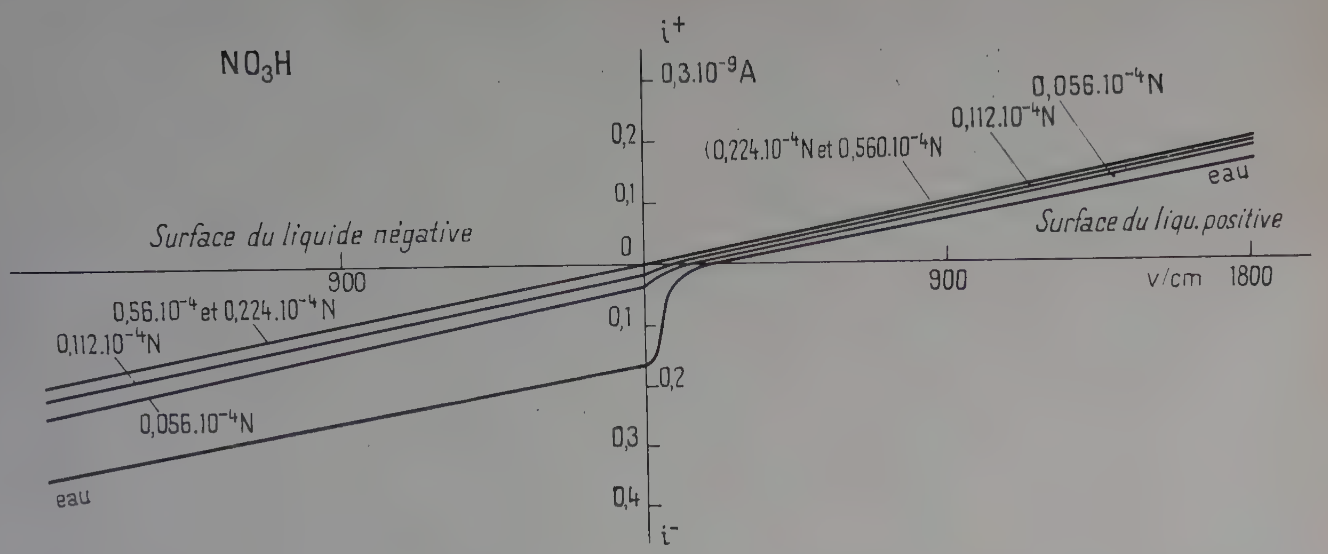


Fig. 7. — Courbes « courant-champ électrique » obtenues avec des solutions d'acide nitrique de différentes concentrations (La courbe obtenue avec l'eau pure est rappelée).

Pour une solution 0,056 . 10^{-4} N de NO_3H on observe que la pente des régions linéaires est sensiblement la même que pour l'eau, mais le courant I_0^- sous champ nul a diminué notablement. Cet effet est encore plus accentué pour une solution 0,112 . 10^{-4} N. Pour des solutions moins diluées (0,224 10^{-4} N et 0.560 . 10^{-4} N), le courant I_0^- est pratiquement nul à l'échelle de la figure, et les régions linéaires, qui présentent toujours la même pente que les courbes précédentes, sont sensiblement confondues.

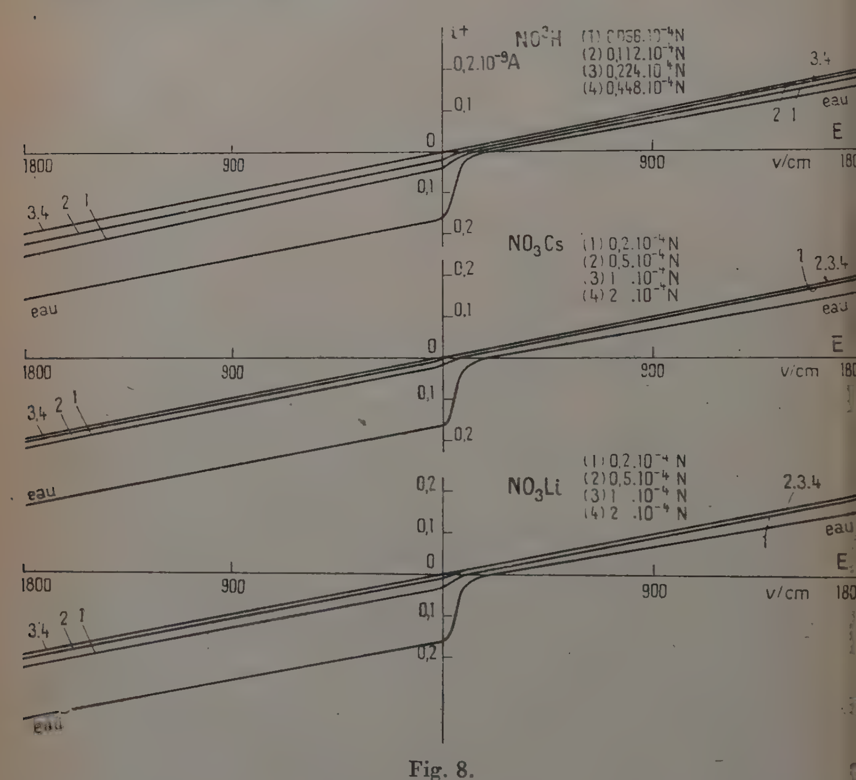


Fig. 8.

On retrouve ce même aspect sur la figure 8 où on a représenté, outre les résultats précédents pour l'acide nitrique, ceux concernant des solutions de nitrate de césium et de nitrate de lithium pour une gamme de concentrations un peu moins diluées que celles pour l'acide nitrique.

On observe encore une diminution des I_0^- quand la concentration augmente et aussi que la rapidité de cette diminution avec la concentration augmente quand on va de NO_3Li à NO_3Cs puis à NO_3H c'est-à-dire quand la mobilité des cations augmente.

Nous remarquerons que les pentes des droites ne changent pas, non seulement pour les diverses concentrations d'un même électrolyte, mais même quand on va d'un électrolyte à l'autre, ce qui confirme notre hypothèse sur le peu d'influence de la nature de l'électrolyte sur la formation des bulles dans le cas de faibles concentrations.

Nous résumons ces observations, valables pour le domaine de concentrations étudié, de la façon suivante :

Sous champ nul les courants négatifs, dus à l'excès de charges négatives des gouttelettes, diminuent quand la concentration des solutions augmente, et différemment selon la nature de l'électrolyte.

Les régions linéaires des courbes courant-champ ont la même pente, ce qui nous fait espérer que, pour ces concentrations, les dimensions et le débit des bulles sont les mêmes pour la pression de gaz utilisée dans nos expériences. Cette constatation nous autorise à faire une étude comparative des courants sous champ nul pour divers électrolytes.

En outre, nous avons dit, dans la description de la méthode, que l'électrode G se trouve portée du fait de la charge recueillie à un potentiel qui varie avec la charge mais qui n'excède jamais 0,3 volt dans les conditions des expériences. Les courbes courant-champ montrent l'influence négligeable de ce potentiel sur la valeur des courants dits « sous champ nul ».

De plus nous avons vérifié que les potentiels de contact de la chaîne de conducteurs sont négligeables.

Étude comparative des courants I^- obtenus sous champ nul avec divers électrolytes. — Dans ce qui suit nous réserverons le terme I_0^- aux courants relatifs à l'eau pure, et nous désignerons par I_x^- les courants relatifs aux diverses solutions (Nous désignerons par « eau pure » l'eau bidistillée que nous avons utilisée).

Nous avons donc mesuré les courants (I_x^-) dus à l'excès des charges négatives portées par les gouttelettes quand la surface émettrice est dans un champ électrique nul. En vue d'une relation éventuelle de ces courants de pulvérisation avec la mobilité des ions, nous avons chaque fois mesuré la résistivité ρ de nos solutions à l'aide d'un pont de Kohlrausch (fréquence 1 000 hertz).

Remarquons que pour les solutions très diluées l'acide carbonique, inévitablement dissous quand on a des solutions à l'air libre, n'est pas négligeable. L'eau que nous avons utilisée était de l'eau bidistillée au laboratoire dont la conductibilité spécifique était de $1,2 \cdot 10^{-6}$ mhos à la température de la salle (Glasstone (22) donne $0,8 \cdot 10^{-6}$ à 18° C pour la valeur la moins élevée de la conductibilité spécifique de l'eau qu'on puisse obtenir en présence d'air, c'est-à-dire avec CO_2 dissous) [1].

[1] « L'eau de Kohlrausch » a une conductibilité spécifique de $0,05 \cdot 10^{-6}$ mhos mais elle est difficile à préparer en grandes quantités et doit être utilisée sous atmosphère inerte.

Nous avons mesuré le pH de l'eau utilisée et en avons conclu que notre eau bidistillée pouvait être considérée comme un acide faible de normalité égale à $2 \cdot 10^{-6}$.

En conséquence, quand nous étudions, d'une part, les courants I_x^- et d'autre part, la résistivité ρ pour les solutions très diluées, il s'agit de I_x^- et de ρ résultant non seulement de l'action des ions introduits intentionnellement, mais aussi des ions provenant de la faible dissociation de l'acide carbonique d'origine atmosphérique dans l'eau.

Nous allons passer en revue les résultats obtenus pour ρ et pour I_x^- en fonction de la concentration des solutions.

1) **Etude des solutions de ClH et de ClNa** (fig. 9). — Les courbes des figures 9(a) et 9(b) représentent, en fonction de la concentration des solutions, d'une part, les courants I_x^- pour des solutions de ClH et de

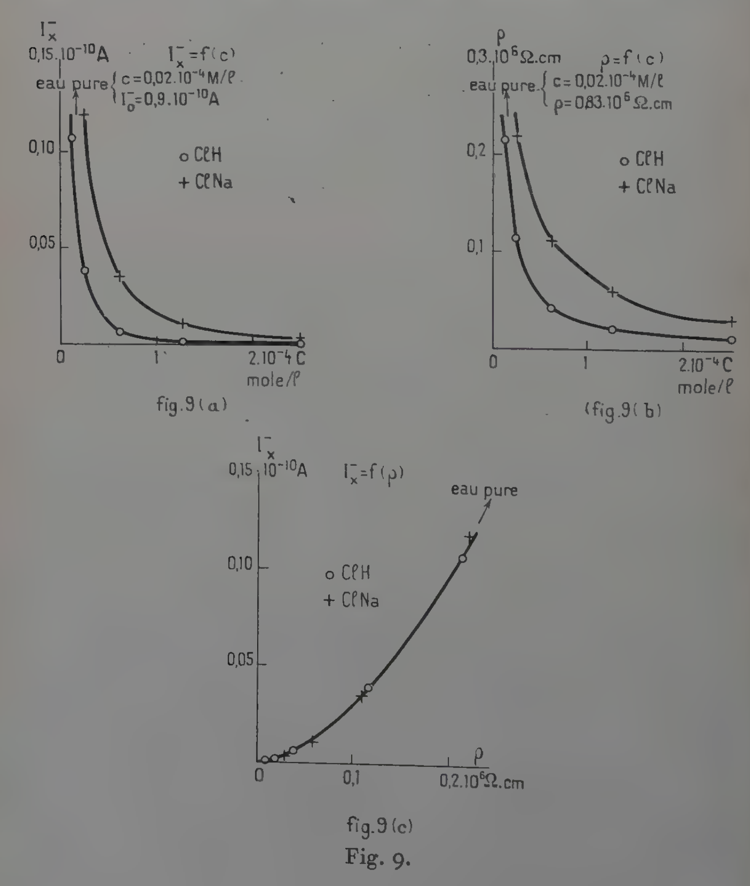


Fig. 9.

ClNa, d'autre part, la résistivité ρ de ces solutions. Les points correspondant à l'eau pure utilisée sont en dehors des limites de la figure, mais les coordonnées correspondantes y sont indiquées. La représentation des courbes en échelle logarithmique ou semi-logarithmique ne donne pas d'allure caractéristique. Nous voyons que, pour les solutions de ClH et de ClNa, le courant I_x^- des gouttelettes décroît quand la concentration croît, et ceci correspond à une décroissance de la résistivité des solutions. Pour une même concentration, l'influence de ClH et de ClNa n'est pas la même : Pour avoir le même courant I_x^- (ou encore le même abaissement $(I_0^- - I_x^-)$ des courants par rapport à l'eau) il suffit d'une concentration moins grande de ClH que de ClNa.

Mais si on trace la courbe des I_x^- en fonction de ρ (fig. 9(*c*)) les points relatifs aux solutions de ClH et de ClNa se *placent sur la même courbe*, ce qui montre que l'effet sur I_0^- est le même pour des solutions de même résistivité. La charge des gouttelettes diminue quand la résistivité de la solution diminue.

Soit χ la conductibilité spécifique des solutions $\left(\chi = \frac{1}{\rho}\right)$. En outre, on définit la « conductibilité équivalente » égale à $\Lambda = \frac{1\,000\chi}{C}$, C étant la concentration exprimée en équivalents-grammes par litre.

On sait que si u_+ et u_- sont les mobilités du cation et de l'anion, on a :

$$\Lambda = \mathcal{F}(u_+ + u_-).$$

D'où :

$$\frac{1}{\rho} = \chi = \frac{C\mathcal{F}}{1\,000}(u_+ + u_-).$$

La conductibilité des solutions est donc proportionnelle au produit de la concentration par la somme des mobilités du cation et de l'anion ; mais en fait u_+ et u_- sont fonction de la concentration.

Pour des solutions de même anion, et pour une concentration donnée, χ ne dépend que de la mobilité du cation.

Or, nous avons observé précédemment que l'effet sur les courants I_0^- de ClH et de ClNa est une fonction de la conductibilité ; il dépend donc de la mobilité du cation (les anions sont Cl^- dans les deux cas). Nous en concluons que ClH est plus efficace que ClNa pour abaisser la charge des gouttelettes (par rapport à celle de l'eau pure) parce que la mobilité du cation H^+ est supérieure à celle du cation Na^+.

2) **Etude des solutions de** NO_3H, NO_3Cs, NO_3Li (fig. 10). — Les figures 10(*a*) et 10(*b*) représentent I_x^- et ρ en fonction des concentrations pour des solutions de NO_3H, NO_3Cs, NO_3Li. Ici encore les anions étant les mêmes, les différences résident dans l'influence différente des cations. La conductibilité de H^+ est supérieure à celle de Cs^+ qui est elle-même supérieure à celle de Li^+. Les courbes de I_x^- en fonction de

C montrent que I_x^- est moins intense (c'est-à-dire que l'abaissement de la charge négative de l'eau est plus important) quand on passe des solutions contenant le cation H^+ aux solutions contenant Cs^+, puis aux solutions contenant Li^+. Cette influence prédominante de la conductibilité des cations est encore mise en évidence en traçant la courbe de I_x^- en fonction de ρ (fig. 10(*c*)). La courbe est sensiblement la même pour les 3 électrolytes.

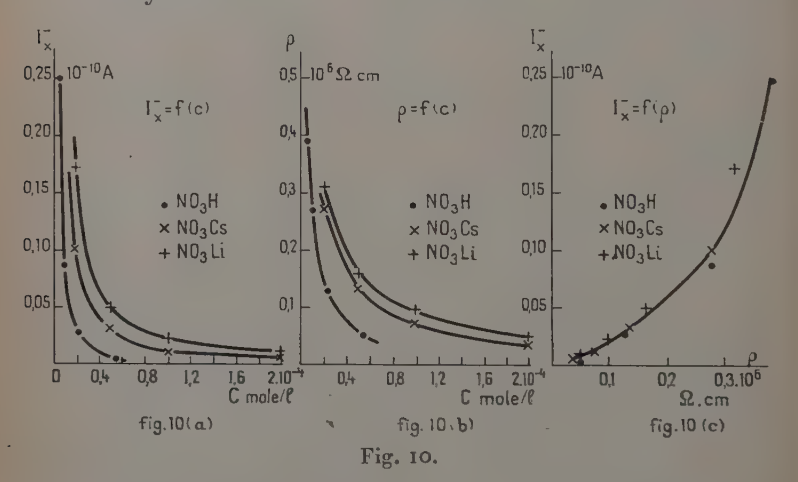


Fig. 10.

3) **Etude des solutions de** NO_3H, NO_3K, $(NO_3)_2Ba$, NO_3Ag (fig. 11). — La figure 11 représente directement la courbe des I_x^- en fonction de la résistivité ρ des solutions. Là encore, les points expérimentaux se placent sensiblement sur une courbe commune, quoique la concordance ne soit pas toujours parfaite ; mais puisque le phénomène est lié d'une façon assez précise, semble-t-il, à la conductibilité des solutions, il doit dépendre de la température, et dans une étude ultérieure les solutions soumises à la pulvérisation devront être étudiées dans une enceinte isotherme. Toutefois, la concordance des courbes est suffisante pour qu'on puisse affirmer l'influence essentielle de la conductibilité des ions sur l'intensité des charges négatives émises.

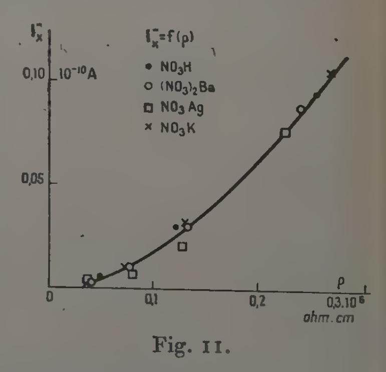


Fig. 11.

4) **Etude de l'influence des anions (étude de solutions de ILi, FLi, OHLi)** (fig. 12). — Les figures 12(*a*) et 12(*b*) représentent les courbes des courants I_x^- et de la résistivité ρ, en fonction de la concentration, pour

des solutions de ILi, FLi et OHLi. La conductibilité à concentration égale des solutions de OHLi étant supérieure à celle des solutions de ILi et FLi, la courbe de ρ pour OHLi devrait se placer au-dessous des deux autres ; mais en raison sans doute de la présence d'acide carbonique dans l'eau, il y a neutralisation partielle de OHLi par l'acide carbonique, ce qui explique que la résistivité est très supérieure, pour les concentrations inférieures à $1,4 \cdot 10^{-4}$ N, à ce qu'on attendait.

Les courbes de I_x^- pour ILi et FLi se placent identiquement par rapport à celles de ρ comme dans l'étude des solutions précédentes c'est-à-dire que la solution la plus conductrice abaisse le plus l'excès de charges négatives des gouttelettes. Ici le cation est commun, et les différences sont dues aux différences de conductibilité des anions.

Pour OHLi, la courbe des I_x^- a tendance à reproduire l'anomalie observée pour ρ.

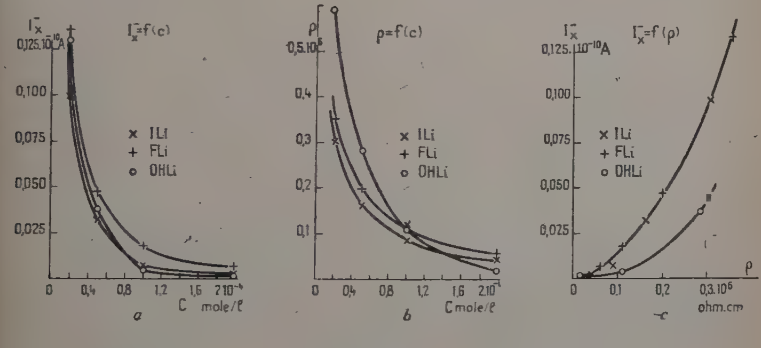


Fig. 12.

De même, quand on trace la courbe de I_x^- en fonction de ρ (fig. 12 (*c*)), on obtient la même courbe pour ILi et FLi, mais OHLi donne une courbe distincte.

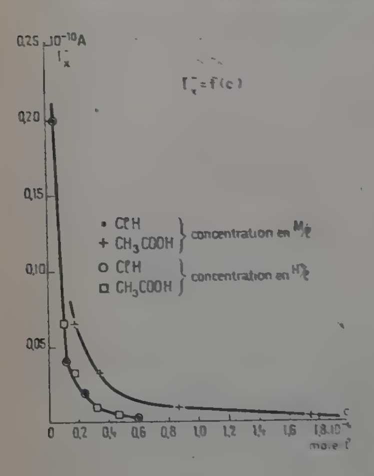
Conclusion de ces études. — Mise à part l'exception présentée par la lithine, nous constatons que des solutions électrolytiques de même concentration ne communiquent pas le même excès de charge aux gouttelettes issues de leur surface par pulvérisation, et que ce sont des solutions de *même conductibilité* qui leur communiquent sensiblement la même charge (ou, dans un autre langage, abaissent dans une même mesure l'excès des charges négatives portées par les gouttelettes).

Ceci suggère l'idée suivante : on sait qu'en électrochimie, une des méthodes d'étude de la dissociation des électrolytes faibles consiste à étudier leur conductibilité, dont on déduit le coefficient d'ionisation. Puisque le phénomène que nous étudions est très lié à la conductibilité des solutions, il doit rendre compte également de la dissociation des électrolytes faibles. Pour vérifier cette hypothèse nous avons étudié comparativement des solutions d'acides forts et d'acides faibles.

5) **Étude des solutions de** ClH **et de** CH_3COOH. — Remarquons que dans ces deux électrolytes les anions sont différents ; mais étant donnée la très grande mobilité du cation H^+, la différence de mobilité des anions influence peu la conductibilité totale.

La figure 13 (*b*) donne les variations de I_x^- en fonction de ρ pour ClH et CH_3COOH. Les points se placent bien encore sur une même courbe.

La figure 13 (*a*) donne d'une part les variations de I_x^- en fonction de la concentration « en molécules dissoutes » : la courbe de l'acide acétique est au-dessus de la courbe de l'acide chlorhydrique, et d'autre part les variations de I_x^- en fonction de la concentration « en molécules disso-



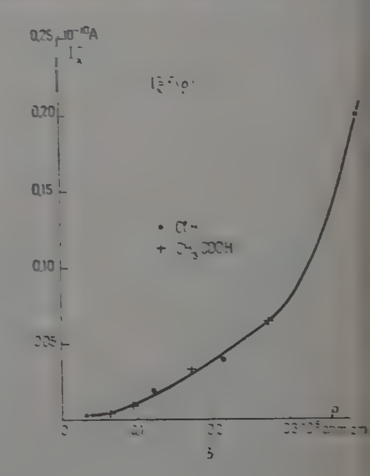


Fig. 13.

ciées » ou en ions (H^+). La courbe de ClH, qui est complètement dissocié, est la même que la précédente. Par contre pour l'acide acétique dont la dissociation n'est pas totale, on calcule sa concentration en ions H^+ à partir de sa constante de dissociation ($k_1 = 1{,}8\ 10^{-5}$). La nouvelle courbe de l'acide acétique se confond cette fois avec la courbe de l'acide chlorhydrique.

Ce résultat montre que ce sont les ions dissociés et non la totalité des molécules dissoutes qui influent sur l'excès de charge négative des gouttelettes.

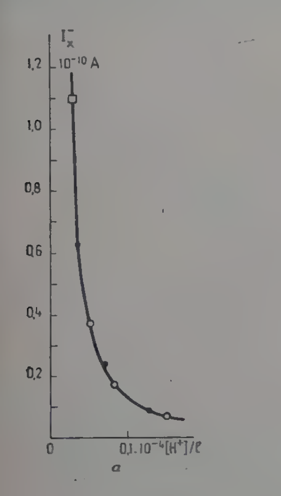
Application. — Comme nous le disons ci-dessus, l'étude des courants de pulvérisation peut inversement apporter des renseignements sur la dissociation des électrolytes faibles.

6) **Etude de solutions de** ClH, NO_3H (fig. 14). — Tenant compte des résultats précédents, nous avons mesuré le *p*H de ces solutions et tracé

les courbes de I_x^- directement en fonction de la concentration en ions H^+.

Sur la figure 14 (*a*) les courbes obtenues pour ClH et NO_3H sont confondues, ce qui confirme ce que nous avons dit, à savoir que I_x^- ne dépend que de la concentration en ions H^+.

Sur la figure 14 (*b*) nous avons représenté I_x^- en fonction de ρ. Nous obtenons une courbe identique pour ClH et NO_3H. Sur cette figure sont représentés des points relatifs à l'eau pure dont nous allons parler dans le paragraphe suivant.



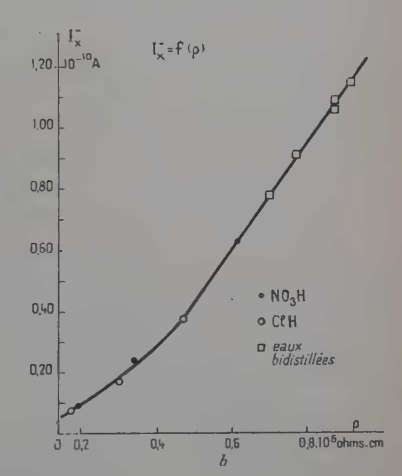


Fig. 14.

7) **Etude de l'eau en fonction du gaz carbonique dissous.** — Puisque les ions qu'on introduit dans l'eau ont pour effet de diminuer l'excès de charge négative des gouttelettes d'eau, on peut penser que l'acide carbonique d'origine atmosphérique présent, comme nous l'avons dit, dans l'eau bidistillée, doit déjà diminuer la charge négative que donnerait une eau exempte de CO_2.

Nous avons étudié une eau bidistillée bouillie et refroidie (donc très appauvrie en CO_2) et nous avons étudié en fonction du temps sa résistivité ρ et les courants de pulvérisation I_x^-.

Sur la courbe de la figure 14 (*b*), on a représenté les résultats obtenus. Comme on s'y attendait, I_x^- diminue quand ρ diminue c'est-à-dire au fur et à mesure que l'eau s'enrichit à nouveau en CO_2.

On remarque que cette courbe de I_x^- en fonction de ρ pour l'eau contenant du CO_2 se place dans le prolongement de la courbe obtenue pour les solutions de ClH et de NO_3H, ce qui montre encore l'influence essentielle de la conductibilité des solutions sur les charges issues de l'eau par pulvérisation.

8) **Etude des solutions de phénol** (fig. 15). — Certains auteurs (8) (14) ont étudié le barbotage dans le phénol et ils s'étonnent du fait que les solutions de phénol donnent aux gouttelettes des excès de charge négative aussi intenses que l'eau pure et même plus intenses pour les solutions diluées. Notre étude précédente permet de donner l'explication de ce fait : Le phénol est un acide très faible puisque sa constante d'ionisation est égale à $1,0.10^{-10}$ (Il est encore moins dissocié que l'acide carbonique). Par conséquent le phénol dissous dans l'eau est peu dissocié pour les concentrations faibles et influe peu sur la charge des gouttelettes.

Nous avons étudié les solutions de phénol sous champ nul, et en fonction d'un champ appliqué (fig. 15).

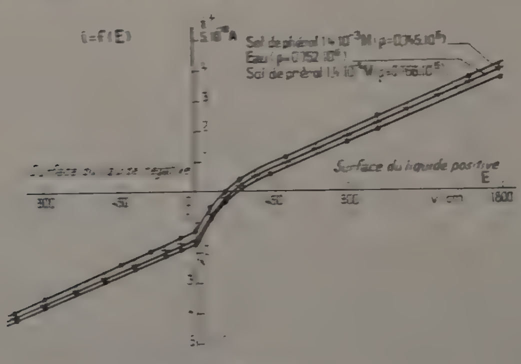


Fig. 15.

La courbe pour des solutions de phénol $1,42.10^{-4}$ M (de résistivité $\rho = 0,766.10^{6}$ ohms.cm) est légèrement en dessous de celle d'une eau pour laquelle $\rho = 0,752.10^{6}$: elle donne des courants I_{x}^{-} un peu supérieurs à ceux de l'eau. Pour une solution $1,42.10^{-3}$ M ($\rho = 0,745.10^{6}$) la courbe est au-dessus de celle de l'eau de $\rho = 0,752.10^{6}$ avec des courants I_{x}^{-} inférieurs à ceux de l'eau. On voit encore ici l'influence de la résistivité ρ qui varie dans le même sens que les courants I_{x}^{-}.

Pour des solutions plus concentrées, l'étude n'est pas possible, car, la tension superficielle étant très différente, les bulles éclatent difficilement et très irrégulièrement à la surface de la solution, donnant des effets très perturbés.

Conclusions de l'étude comparative des courants de pulvérisation I_{x}^{-} sous champ nul avec divers électrolytes. — Cette étude nous a amenée à faire les constatations suivantes sur l'excès de charge négative I_{x}^{-} porté par les gouttelettes d'eau :

1) Cette charge négative est d'autant plus intense que l'eau est plus pure. Une très faible addition d'un électrolyte la diminue considérablement. Le gaz carbonique d'origine atmosphérique dissous dans l'eau a déjà un effet notable. Quand la concentration de l'électrolyte croît, la charge négative des gouttelettes décroît d'abord très rapidement pour des concentrations inférieures à 2.10^{-5} N, puis, pour des concentrations comprises entre 2.10^{-5} et 2.10^{-4} N, décroît beaucoup plus lentement (Nous n'avons pas étudié dans ce travail les concentrations plus élevées pour lesquelles il faut sans doute faire intervenir les variations des dimensions des bulles, comme nous l'avons déjà expliqué).

2) L'influence d'un électrolyte, dans le domaine de dilution que nous avons étudié, est due aux ions ; les molécules non dissociées n'ont pas d'action. Cette influence est une fonction de la résistivité (ou de la conductibilité), donc les ions semblent intervenir dans ce phénomène par leur concentration et par leur mobilité.

CHAPITRE III

Essai d'interprétation.

Les conceptions actuellement admises (4) (17) (23) sur la structure de l'eau pure et des solutions, et sur la configuration des doubles-couches à la surface sont, d'une façon résumée, les suivantes :

La molécule d'eau est classée dans le type d'hybridation tétraédrique Sp^3. Les fonctions d'onde donnent une densité électronique élevée dans les quatre directions vers les sommets d'un tétraèdre. Deux de ces positions sont occupées par les deux noyaux H^+ et, comme H est moins électronégatif que O, ces positions seront des centres de charge +, les deux autres seront des centres —. Cela explique la constitution de la glace où une molécule centrale est entourée de quatre voisines selon une structure pseudo-cristalline due aux fortes forces électrostatiques entre les molécules adjacentes (fig. 16). Dans l'eau à la température ordinaire, un tel arrangement des molécules existe localement de place en place. Si des ions sont introduits dans l'eau, ils modifient l'orientation des molécules d'eau qui se trouvent dans leur voisi-

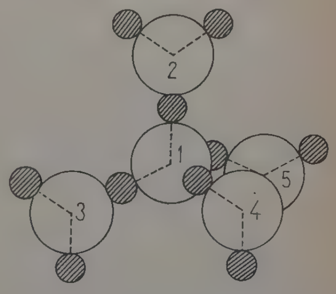


Fig. 16. — Structure de la glace. Les atomes d'oxygène sont représentés par des cercles blancs, les atomes d'hydrogène par des cercles grisés.

nage, de telle façon qu'elles présentent vers l'ion leur extrémité chargée du signe opposé au signe de la charge de l'ion, et il en résulte que toute une région de l'eau entourant l'ion a son organisation intermoléculaire modifiée ; la « co-sphère » qui entoure l'ion est souvent appelée son eau d'hydratation ; le reste de l'eau garde sa structure décrite plus haut (eau pure).

Les renseignements que nous avons sur les « doubles-couches » à l'interphase liquide-air découlent des études théoriques et expérimentales (d'ailleurs très complexes) des potentiels électriques de surface (1) (20) (24) (27) (32), l'existence de ces potentiels étant attribuée précisément à la présence des doubles-couches. Ces doubles-couches peuvent avoir deux origines : elles peuvent être dues soit à une orientation à la surface de molécules dipolaires, soit, dans le cas de solutions salines par exemple, à une tendance qu'ont les anions à être adsorbés plus fortement que les cations à l'interface solution-air, d'où une répartition prédominante de charges électriques négatives vers l'extérieur, les charges positives étant retenues vers l'intérieur du liquide ; cet effet est d'autant plus accentué que les anions sont moins hydratés, sans doute parce qu'ils peuvent alors s'approcher plus près de la limite de la surface. L'eau étant un liquide à la fois polaire et faiblement ionisé, la configuration de la double couche peut participer des deux processus considérés ci-dessus, mais serait due surtout à l'orientation des molécules d'eau à la surface. Nous préciserons ce point de vue par la suite.

Quelques auteurs (2) (29), en étudiant le mouvement de bulles gazeuses dans de l'eau sous l'effet d'un champ électrique, concluent à l'existence d'une double-couche à l'interface solution-gaz de la bulle, telle que le côté négatif est vers le gaz.

Enfin d'autres auteurs, Lénard en particulier, tirent des renseignements sur les doubles-couches en se fondant, précisément, sur les phénomènes de charge électrique des gouttelettes, après avoir supposé que la charge des gouttelettes est empruntée aux doubles-couches.

A la lumière de ces hypothèses, considérons une bulle (supposée sphérique) avant son éclatement : la partie supérieure forme un dôme au-dessus du plan d'eau ; la partie inférieure est immergée. Cette bulle n'est pas en équilibre : le liquide qui constitue le dôme tend à s'écouler vers les régions plus basses du fait de la pesanteur, diminuant ainsi l'épaisseur du film ; la bulle n'est pas immobile, elle subit les mouvements inévitables du liquide et de l'atmosphère gazeuse au-dessus. A un moment donné il se produit en une région, un amincissement du film tel qu'il entraîne la rupture du film (dans le cas de liquides peu moussants, comme l'eau et les électrolytes dilués). Les forces intermoléculaires n'étant plus équilibrées, chaque élément de volume se trouve soumis à la fois à la force superficielle agissant à l'instant de la rupture, et à la force provenant de l'expansion du gaz de la bulle qui

revient à la pression atmosphérique, d'où une véritable explosion du film de la bulle qui se trouve fractionné perpendiculairement à sa surface et peut-être parallèlement à sa surface en éléments de volume auxquels la tension superficielle donne la forme sphérique des gouttelettes.

En outre, il se superpose au phénomène de pulvérisation du film, une projection du liquide sous-jacent à la bulle, comme le montrent les photographies ultra-rapides de Woodcock, Kientzler, Arons et Blanchard (33). Ces photographies représentent des bulles plus grosses que celles que nous produisons, mais ce même processus de projection se produit vraisemblablement même pour de très petites bulles. A partir du moment où le film supérieur de la bulle est rompu, la pellicule inférieure de la bulle se comporte comme une membrane élastique qui a été déformée et qui tend à reprendre sa position d'équilibre. Du fait de l'inertie de la masse d'eau entraînée, elle dépasse sa position d'équilibre et forme une protubérance dont on voit se détacher une ou plusieurs gouttelettes qui sont projetées normalement au plan du liquide, le reste retombant dans le liquide.

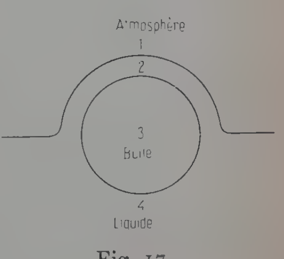


Fig. 17.

Il nous paraît indispensable de préciser ces processus pour rechercher l'explication du phénomène de la charge électrique des gouttelettes issues de l'éclatement des bulles.

La bulle comporte trois interphases (fig. 17) :

l'interphase air-film (1-2) ;

l'interphase film-azote (2-3) ;

l'interphase azote-masse du liquide (3-4).

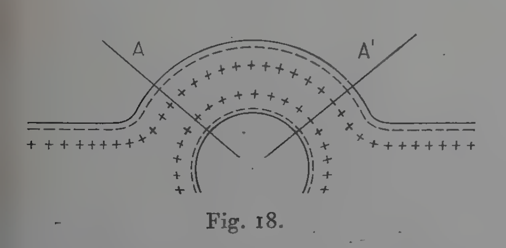


Fig. 18.

Etudions d'abord l'éclatement du film du dôme de la bulle dans le cas de l'eau pure.

Il comporte deux doubles-couches, l'une à l'interphase 1-2, l'autre à l'interphase 2-3 (fig. 17 et 18). Le film 2 peut se rompre en donnant une seule gouttelette ou en se pulvérisant en plusieurs gouttelettes selon la description faite précédemment. Au cours de cette pulvérisation, il se peut que les doubles-couches soient rompues laminairement en lames parallèles à la surface du film, certains fragments contenant des parties de doubles-couches de charges électriques différentes, ce qui expliquerait qu'on

obtienne des gouttelettes positives et des gouttelettes négatives (encore qu'une subdivision laminaire paraisse peu probable (25)) ; mais pour expliquer qu'il y ait émission d'un *excès* de gouttelettes négatives par rapport aux gouttelettes positives, beaucoup d'auteurs admettent qu'un plus grand nombre de gouttelettes proviendrait de la partie superficielle de la double-couche qui serait chargée négativement, ce qui, dans le cas de l'eau pure où la double-couche est constituée par des dipôles orientés, contraint de supposer qu'il y a rupture de ces dipôles et entraînement de lames d'épaisseurs très faibles, et, dans l'hypothèse des ions adsorbés formant la double-couche, que la rupture se fait de préférence le long de la surface de séparation des ions — et + adsorbés. Mais ces hypothèses ne sont pas suffisantes car si l'on suppose que la calotte supérieure de la bulle se sépare de la surface suivant un anneau de latitude AA′ (fig. 19), il peut en résulter la formation d'une seule gouttelette ou une subdivision en plusieurs gouttelettes de charges différentes, mais leur charge totale sera celle de la calotte initiale. Quelle est cette charge ?

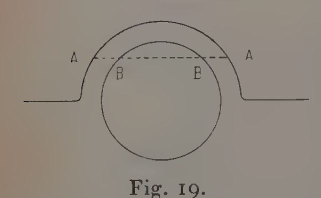


Fig. 19.

On peut se demander si les deux doubles-couches se conservent au cours de l'évolution qui précède l'éclatement. Dans l'affirmative, la calotte de la bulle emporte deux portions de doubles-couches dont la charge totale est sans doute nulle en première analyse.

Les conceptions de M. le Professeur E. Darmois, dont nous avons déjà parlé (16) (31), nous font penser que le mécanisme par lequel les gouttelettes acquièrent un excès de charge négative pourrait consister en la rupture dans la surface ABB′A′ de groupes de molécules d'eau avec libération d'électrons. En effet, en raison de la structure locale pseudocristalline de l'eau, il se peut que certains groupements de molécules d'eau se trouvent rompus dans la surface ABB′A′ quand le dôme de la bulle se déchire suivant cette surface, et que des électrons de liaison se trouvent ainsi libérés. Mais nous devons faire l'hypothèse qu'il y a une forte probabilité pour que ces électrons se trouvent au moment de leur libération dans l'élément de volume du film qui deviendra une gouttelette, le reste du groupe de molécules d'eau portant de ce fait une charge + restant dans le liquide, pour expliquer que la charge globale des gouttelettes provenant de la calotte soit négative.

S. Chapman qui a étudié le spectre des mobilités des gouttelettes produites par barbotage a observé pour l'eau un groupe prépondérant de gouttelettes chargées négativement, ayant une mobilité de 1,8 cm/sec par volt/cm, mobilité qui est voisine de celle des ions négatifs habituels (« gros ions ») de l'air (qui est de 2,21 cm/sec par volt/cm), ce qui lui fait supposer que ces porteurs étaient constitués par des électrons avec quelques molécules d'eau et provenaient de gouttelettes qui

se seraient partiellement évaporées jusqu'à ce qu'il en subsiste un gros ion négatif, normalement stable dans l'air. Ceci lui fait admettre que ces électrons peuvent provenir de ruptures mécaniques en raison de la structure de l'eau, sans développer une explication précise pour leur migration dans les gouttelettes.

Pour expliquer l'excès de charges négatives dans le barbotage, nous proposons une hypothèse nouvelle que nous appellerons l'hypothèse du « thalweg ».

Cette hypothèse est fondée sur le fait que si l'on admet l'existence d'une double-couche, on doit admettre par cela même qu'il existe, dans la zone de raccordement de la calotte de la bulle au plan de la surface liquide (représentée fortement agrandie sur la figure 20), toute une région annulaire qui présente une barrière de potentiel. Cette barrière de potentiel a pour effet d'attirer les charges négatives vers la calotte, et de repousser les charges positives vers le sein du liquide.

L'existence de cette barrière de potentiel est établie par les considérations suivantes : si l'on considère macroscopiquement une double-couche (feuillet électrique) répartie sur une sphère ou sur un plan infini, on sait que le potentiel dû à cette double-couche est nul à l'extérieur de la double-couche et que, par conséquent, son action sur une charge électrique est nulle. Mais il en va autrement si l'on passe du cas macroscopique à l'échelle moléculaire, en examinant ce qui se passe lorsqu'une charge électrique s'approche à très courte distance de la double-couche ; dans ces conditions il faut considérer l'effet sur la charge des champs de forces de tous les doublets élémentaires de la double-couche. Nous pouvons préciser les données de ce problème dans le cas de l'eau pure en rappelant que l'on admet (10) qu'il existe à la surface une molécule dipolaire d'eau orientée normalement avec son extrémité — vers la phase gazeuse pour trente dipôles orientés différemment ; autrement dit, les dipôles orientés normalement à la surface sont séparés les uns des autres par une distance de 5 à 6 molécules

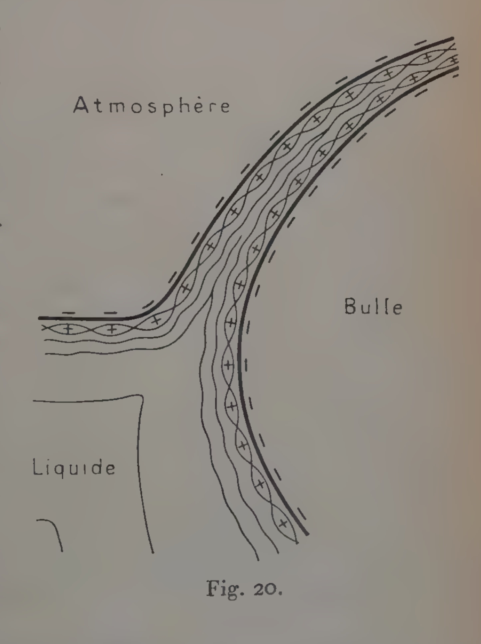


Fig. 20.

d'eau. La double-couche résulte de cette structure orientée de la surface de l'eau. Lorsqu'une charge électrique, un ion positif par exemple, se trouve dans le sein du liquide, l'action qui s'exerce sur lui de la part de tous les dipôles qui l'entourent a une résultante nulle ; par contre lorsque, sous l'effet de l'agitation thermique, cet ion positif s'approche de la surface, les dipôles de la surface étant orientés comme il vient d'être dit, exerceront sur l'ion positif une force répulsive. Autrement dit, il existe à courte distance un champ de forces dû aux dipôles dont on a représenté sur la figure 20 l'allure générale des lignes équipotentielles intérieures au liquide (en supposant, comme on vient de le dire, que les forces résultantes s'annulent rapidement dès qu'on s'écarte de la surface vers l'intérieur du liquide).

On voit que lorsque le film de la calotte s'amincit, les surfaces équipotentielles dues aux deux interfaces liquide-gaz se rapprochent en formant un coin, ou, plus exactement, les lignes équipotentielles deviennent celles d'une vallée ou *thalweg*. Les charges positives sont sollicitées à descendre le thalweg en suivant les lignes de pente (lignes de force) et les charges négatives sont sollicitées à remonter le thalweg. Il en résulte donc pour les charges négatives un effet de « pompage » vers la calotte, et un effet de « refoulement » pour les charges positives, ou encore un effet de « redressement » vis-à-vis de l'agitation thermique des ions. Notre hypothèse permet donc d'expliquer l'excès de charge négative des gouttelettes dès lors qu'on admet le fait expérimental de la présence de dipôles orientés (couche-double) à la surface de l'eau pure. Remarquons que cet effet de pompage n'est effectif que si le liquide contient déjà une certaine quantité d'ions, ce qui est le cas de l'eau pure ; l'eau tout à fait pure contient 1 ion par $2,5 . 10^8$ molécules d'eau (hydratée et non hydratée) et l'eau bidistillée du laboratoire contient 1 ion par $1,4 . 10^7$ molécules d'eau. Remarquons aussi que l'effet de pompage peut s'exercer aussi sur des électrons qui pourraient éventuellement se trouver libérés dans le liquide dans la zone de rupture d'après l'hypothèse de E. Darmois.

Il reste à voir si notre hypothèse peut s'accorder avec cet autre fait expérimental que l'excès de charge négative des gouttelettes diminue lorsqu'on dissout un électrolyte dans l'eau.

La dissolution d'un électrolyte monovalent par exemple dans l'eau revient à introduire des ions + et des ions — en nombre égal (en plus des ions déjà existants dans l'eau pure). Cette introduction réduit très rapidement l'excès de charge négative des gouttelettes à tel point qu'une concentration de $C = 2 . 10^{-4}$ mol.-g de ClH par litre suffit pour affaiblir cet excès dans un rapport de 1 000. Or, cette concentration correspond à une concentration moléculaire d'un ion par $1,4 . 10^5$ molécules d'eau (hydratées et non hydratées). Il y a donc encore très peu d'ions dans le volume comparativement au nombre de dipôles en surface. Du fait de l'agitation thermique, ces ions bombardent la surface

un nombre de fois proportionnel à leur concentration et à leur vitesse d'agitation thermique. Cet effet peut avoir pour conséquence soit de « désorienter » un certain nombre de dipôles qui constituaient la double-couche dans le cas de l'eau pure faiblement ionisée, soit de présenter une forte probabilité de capture et d'adsorption, par les dipôles encore orientés, des ions —, qui restent adsorbés pendant un « temps de collage » $\mathcal{T}_-$ avant de rediffuser vers le sein du liquide. La concentration des ions — va donc croître à la surface au détriment de la masse du liquide, ainsi que celle des ions +, qui subissent une attraction électrostatique à courte distance des ions — adsorbés (ce fait est à rapprocher des constatations connues au sujet de l'adsorption à la surface des solutions électrolytiques). Il faut donc considérer à la surface, pour les concentrations encore faibles étudiées, un équilibre statistique (2) faisant intervenir les proportions de dipôles inoccupés, de dipôles occupés par un ion — (hydraté) et de dipôles occupés par une paire d'ions + et —, formée par l'association en surface d'un ion + et d'un ion — adsorbés, probablement tous deux hydratés. Cet édifice est soumis à l'agitation thermique qui affectera les temps de collage $\mathcal{T}_-$ et $\mathcal{T}_\pm$ des ions — et des paires d'ions + et — ; il faudra de plus faire intervenir le temps de pompage $\mathcal{T}_p$ pendant lequel une bulle se présente avec une configuration à effet thalweg avant d'éclater. Il est évident qu'un calcul valable ne pourrait être tenté qu'à la condition que l'on puisse préciser par l'expérience ou par la théorie les ordres de grandeur de tous ces facteurs. Pour le moment, nous proposons seulement ici de supposer que nos expériences montrent que l'effet de pompage des ions — prédomine pour les faibles concentrations, mais que très rapidement cet effet se trouve neutralisé quand la concentration augmente. Il semble que l'on puisse donc penser que l'effet thalweg de la bulle dans le cas de la solution est affaibli par rapport à celui relatif au cas de l'eau pure faiblement ionisée, car le nombre de dipôles orientés a diminué (par « désorientation ») et de plus parce que l'effet de pompage peut ne pas être suffisant pour détruire l'association d'un ion — et d'un ion + dans les paires d'ions considérées précédemment au voisinage des dipôles d'eau. Or, nous avons vu que ces effets sont liés au bombardement de la surface par les ions ; ils sont donc en première analyse proportionnels au produit de la concentration des ions par leur vitesse d'agitation thermique de translation. Cette dernière est directement liée au coefficient de diffusion des ions dans l'eau qui est proportionnel à la mobilité électrique (19) (23). Ceci est en accord avec nos résultats expérimentaux.

Etudions l'influence d'un champ électrique extérieur sur ces phénomènes :

Quand on établit une différence de potentiel entre l'eau et l'électrode aérienne, il se produit une accumulation d'ions à la surface jus-

qu'à ce que le champ électrique sous la surface soit annulé (à l'échelle macroscopique).

Le calcul montre que, pour un champ de 1 800 volts/cm entre la surface du liquide et l'électrode aérienne, il y a 10^9 charges élémentaires (ions du signe correspondant au champ) par centimètre carré de surface. Or, il y a à la surface de l'eau 10^{15} molécules d'eau par centimètre carré. Du fait du champ électrique extérieur, il y a donc une charge élémentaire d'attirée à la surface pour 10^6 molécules d'eau. Il s'avère que cette charge est encore insuffisante pour perturber sensiblement la configuration du thalweg décrite plus haut. En effet, notre étude expérimentale de la charge globale des gouttelettes en fonction du champ électrique extérieur nous a montré que la charge globale était de la

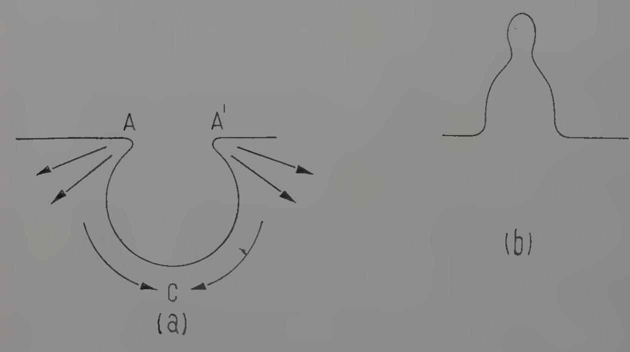


Fig. 21.

forme : $q = q_0 + kE$, c'est-à-dire qu'une partie de la charge est proportionnelle au champ et provient sans doute de l'enrichissement en ions de la surface du fait du champ extérieur, et que l'autre partie q_0 est constante et égale à celle obtenue sous champ nul : cette partie de la charge proviendrait de l'effet de pompage dans l'hypothèse du thalweg.

Nous venons de faire quelques suggestions pour expliquer l'excès de charge négative des gouttelettes d'eau, et l'influence sur cette charge, de l'addition d'électrolytes, dans le cas où ce sont les gouttelettes issues de la calotte des bulles qui sont responsables de cet excès de charge négative. Considérons maintenant le cas où la charge (ou une partie de la charge) des gouttelettes proviendrait de la projection de la pellicule sous-jacente de la bulle (fig. 21).

Nous avons vu qu'il y a là encore une interphase eau-air et par conséquent une certaine double-couche.

Mais que devient cette double-couche dans le mouvement d'ensemble de la petite masse liquide vers le haut ? Rien ne permet d'affirmer que la ou les gouttelettes qui se détachent de cette masse emportent un

excès de charge négative pris dans la partie la plus superficielle de la couche car cette gouttelette emporte certainement une certaine épaisseur de la couche sous-jacente.

En outre, peut-il se produire, au cours de ce mouvement, une répartition des ions avec accumulation d'anions vers le haut, due à des différences de mobilités ? Nous ne le pensons pas car la projection de la petite masse se fait suivant un mouvement d'ensemble qui entraîne de la même façon les ions des deux signes.

On peut peut-être supposer des ruptures de groupes de molécules d'eau avec libération d'électrons en raison de la violente perturbation qui se produit quand, la calotte ayant été projetée, la région AA′ est violemment attirée vers l'intérieur, tandis que la région C est projetée vers l'extérieur (fig. 21). Dans cette hypothèse, l'influence d'un électrolyte peut s'expliquer comme suit : à un certain instant, il se produit une rupture de molécules d'eau avec séparation irréversible de deux charges, la charge négative allant dans la phase superficielle. Cette arrivée de charge négative dans cette dernière produirait en raison de son champ électrique, soit le départ d'un anion si l'anion est le plus mobile, soit l'arrivée d'un cation si le cation est le plus mobile. On conçoit que cet échange est facilité si la concentration est plus élevée.

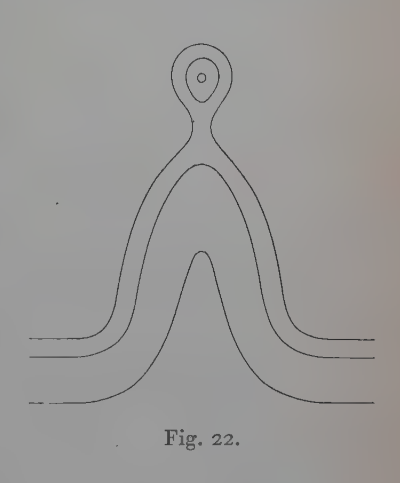


Fig. 22.

Mais dans cette conception, nous n'expliquons pas pourquoi les électrons migrent vers la gouttelette, et même si nous faisons appel au mécanisme de redressement exposé précédemment, le signe de la charge reste indéterminé. En effet, *si* du fait de la tension superficielle les molécules d'eau dipolaires s'orientent et se répartissent presque instantanément à la surface de la masse qui est projetée hors du liquide, on a bien une configuration d'équipotentielles telle que celle qui est représentée sur la figure 22, et tout comme précédemment, il y aura une barrière de potentiel dans la région de l'étranglement suivant laquelle la gouttelette se détachera du reste ; par contre, cette barrière est ici en forme de « col » et, *en supposant* que le pompage ait le temps de se manifester, il se fera donc dans les deux sens ; mais il est peu probable que le col soit symétrique et il y aura donc prépondérance de pompage dans un sens ou dans l'autre : les gouttelettes pourront être chargées soit négativement comme dans le cas de la calotte, soit au contraire, positivement.

Remarque. — Il est probable que ce mécanisme de redressement intervienne dans les expériences telles que celle de Lord Kelvin, où l'on mesure la charge des gouttes qui se détachent de la base d'un tube.

Remarque. — Dans notre étude des courants de pulvérisation en fonction de la concentration, la concentration mesurée est celle de l'électrolyte au sein du liquide. Il serait intéressant de connaître celle de la couche superficielle du liquide. Pour une surface liquide au repos la formule de Gibbs permet de calculer l'adsorption u, c'est-à-dire la différence entre ces deux concentrations, à partir des valeurs de la tension superficielle γ. Si a est l'activité des ions dissous, on a :

$$u = -\frac{d\gamma}{da} \cdot \frac{a}{RT} .$$

Si M est la concentration en moles/litre, on a pour des solutions diluées sensiblement :

$$u = -\frac{d\gamma}{dM} \cdot \frac{M}{RT} .$$

Les auteurs ont trouvé expérimentalement que dans le cas d'un acide, la pellicule superficielle est plus concentrée que la masse du liquide et que dans le cas d'un sel, c'est l'inverse qui a lieu (sauf pour les solutions diluées d'après Jones et Ray (22 *bis*)).

Des travaux, effectués au laboratoire de M. le Professeur E. Darmois (18), ont enrichi cette étude des considérations nouvelles suivantes :

Nous venons de voir que la formule de Gibbs donne pour l'adsorption à la surface d'un liquide :

$$u = -\frac{d\gamma}{dM} \cdot \frac{M}{RT} .$$

Or, les courbes de γ en fonction de M sont linéaires pour un domaine étendu de concentration partant de la concentration nulle, ceci pour un grand nombre d'acides et de sels (dont ceux que nous avons étudiés ici).

La pente de ces droites est égale à $\frac{d\gamma}{dM}$. En relevant $\frac{d\gamma}{dM}$ pour un grand nombre d'électrolytes, E. Darmois a remarqué que, aux erreurs expérimentales près, il semble qu'on puisse considérer le terme $\frac{d\gamma}{dM}$ comme la somme d'un terme caractéristique de l'anion, et d'un terme caractéristique du cation ; autrement dit, on a :

$$\frac{d\gamma}{dM} = \left(\frac{d\gamma}{dM}\right)_- + \left(\frac{d\gamma}{dM}\right)_+ .$$

Cette additivité du terme $\frac{d\gamma}{dM}$ entraîne l'additivité de l'adsorption u et l'on a :

$$u = u_- + u_+ \qquad \text{avec} \qquad \begin{cases} u_- = -\left(\frac{d\gamma}{dM}\right)_- \frac{M}{RT} \\ u_+ = -\left(\frac{d\gamma}{dM}\right)_+ \frac{M}{RT} \end{cases}.$$

On peut ainsi calculer par exemple l'enrichissement en ions H^+ de la couche superficielle dans le cas d'un acide. Pour une concentration $M = 10^{-4}$ moles/litre, les calculs de E. Darmois conduisent à un enrichissement qui est les $\frac{2}{100}$ de la concentration par rapport au sein du liquide.

En résumé, l'étude expérimentale de la charge des gouttelettes issues de la pulvérisation de surfaces d'eau et de solutions d'électrolytes dans l'eau, nous a conduite aux conclusions suivantes :

La pulvérisation de surfaces d'eau par barbotage donne naissance à des gouttelettes portant un excès de charge négative. Nous avons mis en évidence que c'est là un effet inhérent à ce phénomène de pulvérisation superficielle, et qu'il n'est pas dû, contrairement à certaines hypothèses, à des processus secondaires.

L'étude de l'influence d'un champ électrique sur la surface du liquide a montré que l'excès de charge négative porté par les gouttelettes produites sous un champ nul est encore émis quand la surface du liquide porte une charge positive ou négative. Cet excès de charge négative se superpose alors à la charge provenant de la charge induite par le champ à la surface du liquide, autrement dit à la charge provenant de l'enrichissement de la surface imposé par le champ électrique appliqué (L'étude a été faite pour des champs allant de 0 à 1 800 volts/cm).

La pulvérisation des solutions d'électrolytes dans l'eau donne lieu, sous champ nul, à un excès de charge négative beaucoup moins intense que pour l'eau pure, d'autant moins intense que leur concentration est plus grande (Nous nous sommes limitée à l'étude de concentrations inférieures à 1.10^{-3} mole/litre et nous avons justifié ce choix).

En comparant l'influence d'acides complètement dissociés et d'acides incomplètement dissociés, nous avons conclu que l'effet d'affaiblissement de l'excès de charge négative des gouttelettes par rapport à l'eau est en relation avec la concentration en *ions ;* les molécules non dissociées n'ont pas d'influence.

En comparant divers électrolytes. nous avons observé que des électrolytes de même conductibilité ont le même effet sur cette charge

négative. Nous en avons déduit que les anions et les cations n'interviennent pas par le signe de leur charge, mais seulement par leur mobilité.

Nous avons ensuite essayé d'interpréter ces résultats :

Nous avons montré qu'il est difficile d'accepter l'hypothèse, habituellement admise par les auteurs, d'une charge des gouttelettes due à une séparation, provoquée par la pulvérisation, des deux constituants de la double-couche électrique existant à la surface de l'eau et des solutions.

Nous avons par contre suggéré un mécanisme, différent du précédent, où la présence de doubles-couches est responsable d'une certaine charge électrique du film supérieur d'une bulle dans le cas de l'eau et de solutions très diluées, en créant une barrière de potentiel dans la zone de rupture ; l'excès de charges négatives des gouttelettes est alors dû à un « pompage ionique ». Toutefois nous pensons qu'une partie de la charge négative en excès des gouttelettes peut provenir d'un mécanisme de ruptures des liaisons entre molécules d'eau, ruptures occasionnant un certain degré de libération d'électrons.

Nous avons ensuite analysé comment les ions électrolytiques peuvent intervenir, dans le phénomène précédent, par leur concentration et par leur mobilité.

BIBLIOGRAPHIE

(1) N. K. Adam. — *The Physics and Chemistry of Surfaces*. Oxford University Press, 1941.
(2) T. Alty. — *Philosophical Magazine*, 1935, **20**, 129.
(3) E. Aselmann. — *Ann. der Physik*, 1906, **19**, 960.
(4) J. D. Bernal and R. H. Fowler. — *Journ. of Chem. Phys.*, 1933, **1**, 515.
(5) J. J. Bikerman. — *Foams (Theory and Industrial Applications)*. Book Division, Reinhold Publishing Corp., N. Y., 1953.
(6) L. Bloch. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1911, **23**, 84.
(7) L. Bloch. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1911, **22**, 380.
(8) L. Bloch. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1911, **22**, 397.
(9) M. de Broglie. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1909, **16**, 39.
(10) J. A. Chalmers and F. Pasquill. — *Philosophical Magazine*, 1937, **23**, 88.
(11) S. Chapman. — *Phys. Review*, 1937, **52**, 184.
(12) S. Chapman. — *Phys. Review*, 1938, **54**, 520.
(13) C. Christiansen. — *Ann. der Physik*, 1913, **40**, 107.
(14) A. Cohen und H. Mozer. — *Ann. der Physik*, 1914, **43**, 1048.
(15) E. Darmois. — Electrochimie. *Handbuch der Physik*, **20**.
(16) E. Darmois. — *C. R. Acad. Sci.*, 1948, **226**, 882.
(17) E. Darmois. — La solvatation des ions. *Mémorial des Sciences Physiques*, 1946, **48**.
(18) E. Darmois. — *C. R. Acad. Sci.*, 1957, **244**, 1300.

(19) A. Einstein. — *Ann. der Physik*, 1906, **19**, 371.
(20) A. Frumkin. — *Z. Phys. Chem.*, 1924, **109**, 34.
(21) E. W. B. Gill and G. F. Alfrey. — *Proc. of Phys. Soc. B.*, 1952, **65**, 546.
(22) S. Glasstone. — *Électrochimie des solutions*. Alcan, 1936, p. 65.
(22 *bis*) Jones Grinnell and A. Ray Wendell. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 187.
(23) R. W. Gurney. — *Ionic Processes in solution*. McGraw-Hill Book Cy, 1953.
(24) Guyot. — *Ann. de Phys.*, 1924, **2**, 506.
(25) W. R. Harper. — Static Electrification (Symposium 1953). *British Journal of Applied Physics*.
(26) C. Kaehler. — *Ann. der Physik*, 1903, **412**, 1119.
(27) E. Lange. — *Handbuch Exp. Physik*, 1933, **12**, n° 2, 265.
(28) P. Lenard. — *Wied. Ann.*, 1892, **46**, 584.
(29) H. A. McTaggart. — *Phil. Mag.*, 1914, **27**, 297.
(30) P. Pannetier. — *C. R. Acad. Sci.*, 1952, **234**, 1881.
(31) G. Sutra. — La triboélectricité. *Le Journal de Phys. et le Radium*, 1950, **11**, 33 D (Exposés et mises au point bibliographiques).
(32) E. J. W. Verwey. — *Rec. des Trav. Chim. des Pays-Bas*, 1942, **61**, 564.
(33) A. H. Woodcock, C. F. Kientzler, A. B. Arons and B. C. Blanchard. — *Nature*, London, 1953, **172**, 1144.
(34) J. Zeleny. — *Phys. Rev.*, 1933, **44**, 837.

Imprimé avec les *Annales de Physique*. *Le Gérant* : G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1960, 1er TRIMESTRE, N° D'ORDRE 3380, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 4035. — 1-1960.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA DIFFRACTION DES ONDES ÉLECTROMAGNÉTIQUES PAR LES SPHÈRES [1]

Par Jean MÉVEL

INTRODUCTION

Le but de ce travail est l'étude expérimentale de la diffraction des ondes électromagnétiques centimétriques par les sphères. De réalisation récente, les expériences de diffraction en ondes centimétriques ont pris ces dernières années une extension considérable. La théorie générale de la diffraction restée stationnaire depuis longtemps en a subi des remaniements profonds.

Jusqu'à l'époque où fut commencé ce travail, les phénomènes de diffraction par les sphères n'avaient été étudiés que sous l'aspect tout particulier de la section efficace radar. Les résultats obtenus avaient montré un bon accord avec la théorie rigoureuse de Mie dans le cas de sphères réfléchissantes. Mais, les phénomènes de diffraction proprement dits restaient inexplorés, bien que leur importance ne fît aucun doute.

C'est pourquoi, il nous a paru intéressant d'entreprendre cette étude, en insistant sur son aspect optique trop négligé au profit de son caractère radioélectrique et technique. Nous n'avons pas tenté d'effectuer une étude systématique de tous les cas possibles ou simplement intéressants, mais nous avons plutôt porté notre effort sur les expériences qui permettent d'approfondir les connaissances des phénomènes généraux.

Notre premier travail a été de réaliser un ensemble de matériel mécanique et radioélectrique permettant d'effectuer les déterminations avec une bonne précision. Pour alléger l'exposé qui suit, nous avons

(1) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Rennes pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences physiques et soutenue le 6 juillet 1957 devant la Commission d'examen.

décrit ailleurs ces appareillages, nous contentant d'insérer au chapitre premier les données essentielles à la compréhension de nos expériences.

Nous avons repris l'étude théorique de la diffraction par la sphère isolée dans l'espace. On trouve au chapitre II un exposé d'après Stratton des méthodes de résolution du problème. Nous y avons adjoint l'étude de la diffraction par un ensemble de deux sphères et donné un bref aperçu de la théorie de Trinks qui semble peu connue et dont les résultats sont parfois employés à tort.

Les premiers problèmes abordés sont : l'étude de l'intensité et de la phase au voisinage de l'axe, à grande distance des sphères, et celle des intensités dans l'axe et à proximité du corps diffringent. Tout en apportant des connaissances nouvelles, ces expériences permettent de vérifier le bon fonctionnement de l'appareil.

Nous avons considéré la question des sections efficaces radar pour des sphères réfléchissantes et des sphères diélectriques absorbantes ou non. Nous avons précisé le comportement de cette grandeur en fonction du diamètre.

La question de l'influence électromagnétique entre sphères présente un grand intérêt en particulier pour l'optique des suspensions. Nous avons étendu expérimentalement les prévisions de la théorie au cas des sphères de diamètre plus grand que la longueur d'onde.

L'un des problèmes les plus intéressants que permette d'aborder l'étude expérimentale de la diffraction des ondes centimétriques est l'influence, sur le diagramme de diffraction, de la structure des corps diffringents, lorsque les détails de cette dernière sont petits par rapport à la longueur d'onde. Nous avons pu mettre en évidence le rôle essentiel de la polarisation de la lumière incidente et de la symétrie des corps diffringents.

Enfin, nous avons montré ailleurs [26 *bis*] avec quelle simplicité l'étude expérimentale du diagramme polaire permet de résoudre les problèmes de la diffusion par les sphères, que l'optique expérimentale et le calcul numérique sont presque impuissants à traiter.

CHAPITRE PREMIER

Techniques expérimentales.

Nous avons décrit en détail ailleurs [26] l'appareillage que nous avons réalisé pour l'étude de la diffraction des ondes électromagnétiques centimétriques. Deux dispositifs ont été construits, l'un (fig. 1) destiné aux études au voisinage de l'axe, l'autre [26 *bis*] prévu pour la diffraction éloignée. Ils ne diffèrent que par leur réalisation mécanique,

les systèmes de mesure étant identiques. Nous nous bornons à en rappeler les caractéristiques essentielles.

Un champ électromagnétique plan, polarisé linéairement est créé par un klystron S (fig. 1) associé à un cornet émetteur C. La longueur d'onde est 1,25 cm, la puissance rayonnée 40 mW. A 40 cm environ en avant du cornet C, on dispose les corps diffringents. Dans cette région, le champ est à peu près constant et plan dans un volume nettement supérieur à celui des corps diffringents.

La sonde réceptrice Sr (petit cornet ou sonde coaxiale selon les cas) capte l'énergie présente en chaque point du champ. Un système de

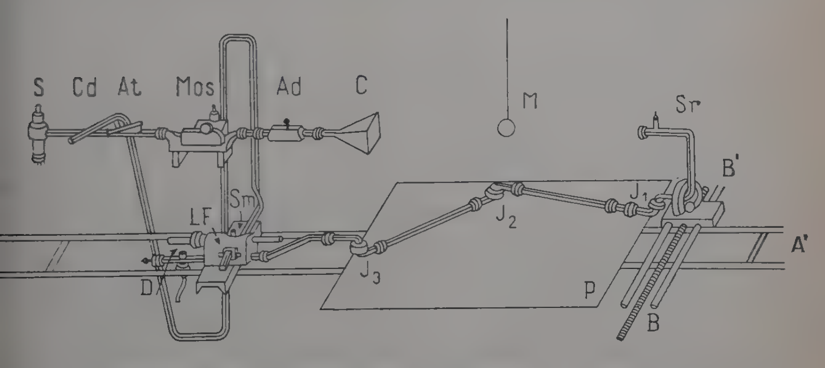


Fig. 1. — Appareillage d'étude de la diffraction au voisinage de l'axe.

guides et de joints tournants permet de la transmettre au détecteur dont la tension de sortie indique, après étalonnage, l'intensité du champ. De plus, un couplage direct entre le klystron et le détecteur permet une détermination interférentielle des phases.

Les dispositifs électroniques associés à l'appareil comprennent une alimentation très stable pour le klystron, un modulateur en signaux carrés et un ensemble d'amplification et de mesure des tensions détectées. Ils permettent un enregistrement direct des intensités en fonction du déplacement de la sonde et une mesure indirecte des phases. Les étalonnages effectués ont montré que l'on peut déterminer l'intensité à quelques pour-cent près et les phases, avec une précision de $\lambda/10$.

Nous avons étudié soigneusement l'influence perturbatrice, sur le champ, des sondes de mesure et des dispositifs de suspension des corps diffringents. La première cause d'erreur ne peut être étudiée qu'indirectement, par comparaison des résultats des mesures et de ceux de la théorie dans des cas typiques. Nous montrerons (chap. III) qu'elle est en général négligeable. La seconde a pu être éliminée en suspendant les échantillons à étudier, par des fils diélectriques fins, à des supports situés hors du champ.

CHAPITRE II

Théorie mathématique de la diffraction d'une onde plane par les sphères.

Nous rappelons succinctement la théorie de Mie et Debye qui résout le problème de la diffraction d'une onde électromagnétique plane, polarisée rectilignement, par une sphère de nature quelconque, homogène et isotrope. Nous résumons également le travail de Trinks qui étend la solution de Mie et Debye au cas de plusieurs sphères voisines. Puis nous examinons les propriétés des solutions ainsi obtenues.

Diffraction par une sphère isolée dans l'espace.

I) **Enoncé du problème et historique.** — Soit une onde monochromatique plane, polarisée rectilignement, se propageant dans la direction Oz. On place en un point de l'axe Oz une sphère formée d'un corps homogène et isotrope, de perméabilité magnétique μ, de constante diélectrique ε, de conductivité σ. Le milieu extérieur à la sphère étant supposé sans pertes, déterminer le nouveau système d'ondes électromagnétiques créé par la sphère ?

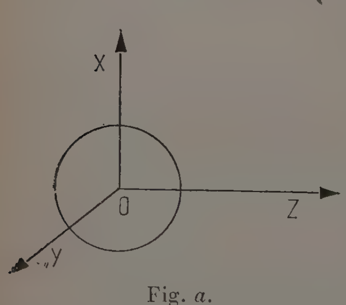


Fig. *a*.

Ce champ doit satisfaire aux équations de Maxwell en tout point intérieur ou extérieur à la sphère, vérifier les équations de continuité sur la surface de la sphère, n'être infini en aucun point. A l'infini, le champ diffracté doit se réduire à une onde sphérique divergente.

Le problème a été résolu pour la première fois par Mie [28]. Debye [9] a simplifié les calculs par l'introduction de potentiels scalaires. Stratton [34] a amélioré la solution de Debye ; c'est son exposé que nous résumons ci-dessous.

II) **Théorie de Mie (exposé de Stratton).** — Le problème se résout en trois temps :

a) On cherche une solution de l'équation scalaire de propagation.
b) On en déduit une solution de l'équation vectorielle.

c) On détermine les différents paramètres intervenant dans les solutions de manière à satisfaire aux équations de continuité et aux conditions à l'infini.

a) **Intégration de l'équation scalaire.** — L'équation scalaire de propagation :

$$\vec{\nabla}^2\pi + k^2\pi = 0 \qquad (1)$$

s'écrit en coordonnées polaires :

$$\frac{1}{r}\frac{\partial^2 r\pi}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2 \sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\pi}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\pi}{\partial\varphi^2} + k^2\pi = 0. \qquad (2)$$

On peut en obtenir une solution :

$$\pi = R(r).T(\theta).F(\varphi) \qquad (3)$$

produit de 3 fonctions R, T, F, ne dépendant que d'une coordonnée. En substituant l'expression (3) dans (2), l'équation aux dérivées partielles se sépare en trois équations différentielles du second ordre :

$$r^2\frac{d^2R}{dr^2} + 2r\frac{dR}{dr} + (k^2r^2 - \alpha)R = 0 \qquad (4\text{-I})$$

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{dT}{d\theta}\right) + (\alpha - \beta/\sin^2\theta)T = 0 \qquad (4\text{-II})$$

$$\frac{d^2F}{d\varphi^2} + \beta F = 0 \qquad (4\text{-III})$$

(4-III) admet pour solutions les fonctions trigonométriques. Celles-ci doivent être périodiques, de période multiple entier de 2π, donc β est le carré d'un entier ($\beta = m^2$).

Dans (4-II), on pose $\eta = \cos\theta$, l'équation devient :

$$(1-\eta^2)\frac{d^2T}{d\eta^2} - 2\eta\frac{dT}{d\eta} + \left(\alpha - \frac{m^2}{1-\eta^2}\right)T = 0. \qquad (5)$$

Pour qu'elle ait des solutions admissibles, il faut que [34] $\alpha = n(n+1)$ (n entier).

C'est alors une équation de Legendre dont les solutions sont :

pour $m = 0$, les polynômes de Legendre $P_n(\eta)$;
pour $m \neq 0$, les polynômes associés de Legendre $P_n^m(\eta)$.

Dans (4-I), posons $R = \frac{V(r)}{\sqrt{kr}}$, l'équation devient :

$$r^2\frac{d^2v}{dr^2} + r\frac{dv}{dr} + \left[k^2r^2 - \left(n+\frac{1}{2}\right)^2\right]r = 0. \qquad (6)$$

C'est une équation de Bessel [37] pour les fonctions d'ordre $\left(n + \frac{1}{2}\right)$. On en déduit :

$$R(r) = \frac{1}{\sqrt{kr}} Z_{n+\frac{1}{2}}(kr). \tag{7}$$

La condition physique que π reste fini en tout point fixe le choix de $Z_{n+\frac{1}{2}}(kr)$. On prendra :

1° si le domaine considéré inclut l'origine :

$$Z_{n+\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{\pi}{2}}\, J_{n+\frac{1}{2}}(kr), \text{ Fonctions de Bessel du premier genre ;}$$

2° si le domaine inclut le point à l'infini :

$$Z_{n+\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{\pi}{2}}\, H^{(2)}_{n+\frac{1}{2}}(kr), \text{ Fonction de Hankel du second genre.}$$

On pose pour simplifier :

$$z_n(kr) = \frac{1}{\sqrt{kr}} Z_{n+\frac{1}{2}}(kr) ;$$

$$j_n(kr) = \sqrt{\frac{\pi}{2kr}}\, J_{n+\frac{1}{2}}(kr) ; \qquad h_n^{(2)}(kr) = \sqrt{\frac{\pi}{2kr}}\, H^{(2)}_{n+\frac{1}{2}}(kr).$$

Les j_n et h_n sont les fonctions sphériques de Bessel.

Les solutions de l'équation scalaire s'écrivent donc :

$$\left.\begin{aligned} \pi_{\substack{e\\0}mn} &= \begin{matrix}\cos\\ \sin\end{matrix}\, m\varphi P_n^m(\cos\theta)\, j_n(kr), \text{ domaine contenant l'origine} \\ \pi_{\substack{e\\0}mn} &= \begin{matrix}\cos\\ \sin\end{matrix}\, m\varphi P_n^m(\cos\theta)\, h_n^{(2)}(kr), \text{ domaine contenant le point à l'}\infty \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Les indices e et o désignent respectivement des solutions paires et impaires en φ.

b) **Intégration de l'équation vectorielle.** — Soit π une solution de l'équation scalaire, $\vec{a}$ un vecteur constant de longueur l. Les trois vecteurs :

$$\vec{L} = \vec{\nabla} . \pi, \qquad \vec{M} = \vec{\nabla} \wedge \vec{a}\pi, \qquad \vec{N} = \frac{1}{k} \vec{\nabla} \wedge \vec{M} \tag{9}$$

vérifient identiquement l'équation vectorielle $\vec{\nabla}^2\vec{C} + k^2\vec{C} = 0$.

En coordonnées sphériques, et seulement dans ce cas, les trois vecteurs :

$$\vec{L} = \vec{\nabla} . \pi, \qquad \vec{M} = \vec{\nabla} \wedge \vec{R}\pi = \frac{1}{k} \vec{\nabla} \wedge \vec{N}, \qquad \vec{N} = \frac{1}{k} \vec{\nabla} \wedge \vec{M} \tag{9-I}$$

vérifient identiquement l'équation vectorielle, π étant solution de l'équation scalaire, $\vec{R} = \vec{i_r} . r$.

$\vec{i}_r$ vecteur unitaire orientant OM, O origine, M point courant, $r = \mathrm{OM}$.

En omettant le terme en $e^{j\omega t}$ et puisqu'il n'y a pas de charges libres, les équations de Maxwell s'écrivent :

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{E} + j\omega\mu\vec{H} = 0, \quad \vec{\nabla} \wedge \vec{H} - (\sigma + j\omega\varepsilon)\vec{E} = 0, \quad \vec{\nabla}.\vec{E} = \vec{\nabla}.\vec{H} = 0. \quad (10)$$

Il est donc possible de représenter $\vec{E}$ et $\vec{H}$ par une combinaison linéaire de $\vec{M}$ et $\vec{N}$, puisque chacun de ces vecteurs est proportionnel au rotationnel de l'autre. Nous écrirons :

$$\vec{E} = -\Sigma_n(a_n\vec{M}_n + b_n\vec{N}_n), \qquad \vec{H} = \frac{k}{j\omega\mu}\Sigma_n(a_n\vec{N}_n + b_n\vec{M}_n) \quad (11)$$

en posant $\vec{M} = \vec{m}e^{j\omega t}$, $\vec{N} = \vec{n}e^{j\omega t}$, il vient :

$$\left.\begin{aligned}
\vec{m}_{{}^{e}_{0}mn} &= \mp \vec{i}_\theta \frac{m}{\sin\theta} z_n(kr)P_n^m(\cos\theta) \begin{matrix}\sin\\ \cos\end{matrix} m\varphi - \vec{i}_\varphi z_n(kr)\frac{dP_n^m(\cos\theta)}{d\theta} \begin{matrix}\cos\\ \sin\end{matrix} m\varphi \\
\vec{n}_{{}^{e}_{0}mn} &= \vec{i}_r \frac{n(n+1)}{kr} z_n(kr)P_n^m(\cos\theta) \begin{matrix}\sin\\ \cos\end{matrix} m\varphi \\
&\quad - \vec{i}_\theta \frac{1}{kr}\frac{d}{dr}[rz_n(kr)]\frac{dP_n^m(\cos\theta)}{d\theta} \begin{matrix}\cos\\ \sin\end{matrix} m\varphi \\
&\quad \mp \vec{i}_\varphi \frac{m}{kr\sin\theta}\frac{d}{dr}[rz_n(kr)]P_n^m(\cos\theta) \begin{matrix}\cos\\ \sin\end{matrix} m\varphi
\end{aligned}\right\} \quad (12)$$

c) **Détermination des paramètres et résolution du problème de diffraction.** — Il faut représenter l'onde plane incidente en fonction des vecteurs $\vec{m}$ et $\vec{n}$. Utilisant les propriétés d'orthogonalité des fonctions $\vec{m}$ et $\vec{n}$, ainsi que leur parité, Stratton [34] a établi l'expression :

$$\left.\begin{aligned}
\vec{E}^i &= \vec{i}_x E_0 e^{j(\omega t - kz)} = E_0 e^{j\omega t}\sum_{n=1}^{\infty}(-j)^n\frac{2n+1}{n(n+1)}(\vec{m}_{01n} + j\vec{n}_{e1n}) \\
\vec{H}^i &= \vec{i}_y \frac{E_0}{r_{i0}} e^{j(\omega t - kz)} = -\frac{E_0}{r_{i0}} e^{j\omega t}\sum_{n=1}^{\infty}(-j)^n\frac{2n+1}{n(n+1)}(\vec{m}_{e1n} - j\vec{n}_{01n})
\end{aligned}\right\} \quad (13)$$

avec :

$$\left.\begin{aligned}
\vec{m}_{{}^{0}_{e}1n} &= \pm \vec{i}_\theta \frac{1}{\sin\theta} j_n(kr)P_n^1(\cos\theta) \begin{matrix}\cos\\ \sin\end{matrix} \varphi - \vec{i}_\varphi j_n(kr)\frac{dP_n^1}{d\theta}(\cos\theta) \begin{matrix}\sin\\ \cos\end{matrix} \varphi \\
\vec{n}_{{}^{0}_{e}1n} &= \vec{i}_r \frac{n(n+1)}{kr} j_n(kr)P_n^1(\cos\theta) \begin{matrix}\sin\\ \cos\end{matrix} \varphi \\
&\quad + \vec{i}_\theta \frac{1}{kr}[krj_n(kr)]'\frac{dP_n^1(\cos\theta)}{d\theta} \begin{matrix}\sin\\ \cos\end{matrix} \varphi \pm \vec{i}_\varphi \frac{[krj_n(kr)]'}{kr} P_n^1(\cos\theta)\frac{1}{\sin\theta} \begin{matrix}\cos\\ \sin\end{matrix} \varphi
\end{aligned}\right\} \quad (14)$$

l'accent (′) indique une dérivation par rapport à kr.

Nous allons poser pour les champs transmis dans la sphère ($\vec{E}^t$, $\vec{H}^t$) et diffractés ($\vec{E}^s$, $\vec{H}^s$) les mêmes expressions, mais avec des coefficients indéterminés :

$$\left.\begin{aligned}\vec{E}^s &= E_0 e^{j\omega t}\sum_{n=1}^{\infty}(-j)^n\frac{2n+1}{n(n+1)}\left[a_n^s.\vec{m}^{(2)}_{\substack{o\\1n}}+j.b_n^s\,\vec{n}^{(2)}_{\substack{e\\1n}}\right]\\ \vec{H}^s &= -\frac{E_0}{\tau_0}e^{j\omega t}\sum_{n=1}^{\infty}(-j)^n\frac{2n+1}{n(n+1)}\left[b_n^s.\vec{m}^{(2)}_{\substack{e\\1n}}-j.a_n^s.\vec{n}^{(2)}_{\substack{o\\1n}}\right]\end{aligned}\right\}\quad(15)$$

$$\left.\begin{aligned}\vec{E}^t &= E_0 e^{j\omega t}\sum_{n=1}^{\infty}(-j)^n\frac{2n+1}{n(n+1)}\left[a_n^t.\vec{m}_{\substack{o\\1n}}+j.b_n^t.\vec{n}_{\substack{e\\1n}}\right]\\ \vec{H}^t &= -k_1E_0e^{j\omega t}\sum_{n=1}^{\infty}(-j)^n\frac{2n+1}{n(n+1)}\left[b_n^t.\vec{m}_{\substack{e\\1n}}-j.a_n^t.\vec{n}_{\substack{o\\1n}}\right]\end{aligned}\right\}\quad(16)$$

$\vec{m}_{\substack{o\\e1n}}$ et $\vec{n}_{\substack{o\\e1n}}$ sont donnés par les formules (14).

$\vec{m}^{(2)}_{\substack{o\\e1n}}$ et $\vec{n}^{(2)}_{\substack{o\\e1n}}$ sont donnés par les mêmes formules, dans lesquelles on a remplacé j_n par $h_n^{(2)}$; k_1 est la constante de propagation de la matière constituant la sphère ($k_1^2 = \omega^2\mu_1\varepsilon_1 - j\omega\mu_1\sigma_1$) ; τ_0 la constante de propagation du diélectrique entourant la sphère.

Pour déterminer les paramètres a_n et b_n, on tient compte des conditions de continuité sur la surface de la sphère :

$$\vec{i}_r \wedge (\vec{E}^i + \vec{E}^s) = \vec{i}_r \wedge \vec{E}^t ; \qquad \vec{i}_r \wedge (\vec{H}^i + \vec{H}^s) = \vec{i}_r \wedge \vec{H}^t \quad (17)$$

ce qui fournit pour les déterminer 4 relations. En posant :

$$n_c = \sqrt{\varepsilon_c} = k_1/k = \sqrt{\varepsilon_1 - i\sigma_1/\omega\varepsilon_0}, \qquad \rho = ka = 2\pi a/\lambda \quad (18)$$

il vient :

$$\left.\begin{aligned}a_n^s &= \frac{j_n(\rho)[n_c\rho j_n(n_c\rho)]' - j_n(n_c\rho)[\rho j_n(\rho)]'}{h_n^{(2)}(\rho)[n_c\rho j_n(n_c\rho)]' - j_n(n_c\rho)[\rho h_n^{(2)}(\rho)]'}\\ b_n^s &= \frac{n_c^2 j_n(n_c\rho)[\rho j_n(\rho)]' - j_n(\rho)[n_c\rho j_n(n_c\rho)]'}{n_c^2 j_n(n_c\rho)[\rho h_n^{(2)}(\rho)]' - h_n^{(2)}(\rho)[n_c\rho j_n(n_c\rho)]'}\end{aligned}\right\}\quad(19)$$

on déterminerait de même a_n^t et b_n^t.

On peut donner une expression plus simple de ces coefficients, en introduisant les fonctions de Riccati-Bessel :

$$S_n(z) = \sqrt{\frac{\pi z}{2}}\,J_{n+\frac{1}{2}}(z) = z j_n(z), \qquad E_n(z) = \sqrt{\frac{\pi z}{2}}\,H^{(2)}_{n+\frac{1}{2}}(z) = z h_n^{(2)}(z) \quad (20)$$

il vient :

$$a_n^s = -\frac{S_n'(\rho)}{E_n'(\rho)} \frac{\dfrac{S_n(\rho)}{S_n'(\rho)} - \dfrac{1}{n_c}\dfrac{S_n(n_c\rho)}{S_n'(n_c\rho)}}{\dfrac{E_n(\rho)}{E_n'(\rho)} - \dfrac{1}{n_c}\dfrac{S_n(n_c\rho)}{S_n'(n_c\rho)}}, \qquad b_n^s = -\frac{S_n'(\rho)}{E_n'(\rho)} \frac{\dfrac{S_n(\rho)}{S_n'(\rho)} - n_c\dfrac{S_n(n_c\rho)}{S_n'(n_c\rho)}}{\dfrac{E_n(\rho)}{E_n'(\rho)} - n_c\dfrac{S_n(n_c\rho)}{S_n'(n_c\rho)}}. \qquad (21)$$

Dans ces expressions, pour n_c complexe, seul le terme $Q = S_n(n_c\rho)/S_n'(n_c\rho)$ inclut des termes complexes (ρ est réel, milieu extérieur sans perte).

Dans le cas particulier des sphères parfaitement réfléchissantes, la condition aux limites devient :

$$\vec{i_r} \wedge (\vec{E^i} + \vec{E^s}) = 0,$$

ce qui entraîne :

$$a_n^s = -j_n(\rho)/h_n^{(2)}(\rho), \qquad b_n^s = -[S_n(z)]'/[E_n(z)]' \qquad \text{pour } z = \rho. \quad (22)$$

Application de ces résultats. — 1) Section efficace d'absorption. — Une sphère, placée dans un champ d'ondes planes, intercepte, diffracte et absorbe une certaine énergie. La section efficace d'absorption est la section droite du tube de force qui transporte la même énergie.

On l'obtient en calculant le flux du vecteur de Poynting sur une sphère de rayon R très grand, concentrique à la sphère diffringente. La composante radiale du vecteur de Poynting est :

$$S_R = \frac{1}{2} R_e(E_\theta H_\varphi^* - E_\varphi H_\theta^*) \qquad (23)$$

comme :

$$\vec{E} = \vec{E^i} + \vec{E^s}, \qquad \vec{H} = \vec{H^i} + \vec{H^s},$$

il vient :

$$\left.\begin{aligned} S_R = \frac{1}{2} R_e[(E_\theta^i H_\varphi^{*i} - E_\varphi^i H_\theta^{*i}) + (E_\theta^s H_\varphi^{*s} - E_\varphi^s H_\theta^{*s}) \\ + (E_\theta^i H_\varphi^{*s} - E_\varphi^i H_\theta^{*s} + E_\theta^s H_\varphi^{*i} - E_\varphi^s H_\theta^{*i})] \end{aligned}\right\} \quad (24)$$

Le flux de S_R représente l'énergie $-W_a$ absorbée par la sphère. Le flux du premier terme est nul (flux de l'onde incidente). Le flux du second terme représente l'énergie W_s diffractée par la sphère. Le flux du troisième représente l'énergie totale absorbée ou diffractée par la sphère :

$$\left.\begin{aligned} W_t &= W_a + W_s \\ &= -\frac{1}{2} R_e \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} (E_\theta^i H_\varphi^{*s} - E_\varphi^i H_\theta^{*s} + E_\theta^s H_\varphi - E_\varphi^s H_\theta^{*i}) R^2 \sin\theta d\theta d\varphi \end{aligned}\right\} \quad (25)$$

L'intégration de cette expression peut être effectuée pour R grand,

en utilisant les expressions asymptotiques des fonctions de Bessel et des relations d'orthogonalité des fonctions de Legendre. Elle donne :

$$W_t = -\frac{\pi E_0^2}{\tau_0 k^2} R_e \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)(a_n^s + b_n^s) \tag{26}$$

d'où la section efficace :

$$\sigma_t = -\frac{2\pi}{k^2} R_e \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)(a_n^s + b_n^s). \tag{27}$$

2) **Énergie diffractée dans la direction** (θ, φ). — C'est :

$$S_r^s(\theta, \varphi) = \frac{1}{2} R_e (E_\theta^s H_\varphi^{*s} - E_\varphi^s H_\theta^{*s}). \tag{28}$$

$$\begin{aligned} S_R^s(\theta, \varphi) &= \frac{E_0^2}{2\tau_0 (kR)^2} R_e \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} \frac{2m+1}{m(m+1)} \Big[\frac{P_n^1 P_m^1}{\sin^2\theta} (a_n^s a_m^{*s} \cos^2\varphi + b_n^s b_m^{*s} \sin^2\varphi) \\ &+ \frac{dP_n^1}{d\theta} \frac{dP_m^1}{d\theta} (a_n^s a_m^{*s} \sin^2\varphi + b_n^s b_m^{*s} \cos^2\varphi) \\ &+ \frac{P_m^1}{\sin\theta} \frac{dP_n^1}{d\theta} (a_m^{*s} b_n^s \cos^2\varphi + a_n^s b_m^{*s} \sin^2\varphi) \\ &+ \frac{P_n^1}{\sin\theta} \frac{dP_m^1}{d\theta} (a_n^s b_m^{*s} \cos^2\varphi + a_m^{*s} b_n^s \sin^2\varphi) \Big] \end{aligned} \tag{29}$$

L'énergie renvoyée en sens inverse de la direction de propagation se simplifie en :

$$S_R(\pi) = \frac{E_0^2}{2\tau_0 (kR)^2} \left| \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \left(n + \frac{1}{2}\right)(a_n^s - b_n^s) \right|^2. \tag{30}$$

Remarque. — Du point de vue formel, la solution obtenue est rigoureuse et le problème de la diffraction des ondes électromagnétiques par la sphère est parfaitement résolu.

Il en est tout autrement du point de vue pratique. Les solutions sont inutilisables dès que ρ est grand ($\rho > 10$ environ) du fait de la mauvaise convergence des séries. De nombreux calculs ont été effectués dans le cas de sphères conductrices ou purement diélectriques pour des valeurs de ρ variant de 0 à 10 (voir bibl. 18). Ce n'est que récemment que des calculs ont été entrepris pour de grandes valeurs de ρ [12]. Le cas des sphères absorbantes n'a été que peu étudié.

Ceci montre tout l'intérêt, d'une part, des méthodes d'approximation qui tentent de résoudre des cas particuliers du problème avec une précision limitée, d'autre part, des études expérimentales qui fournissent directement le résultat cherché.

Diffraction par plusieurs sphères voisines.

I) **Cas de deux sphères.** — Si dans le champ d'ondes planes considéré au § Ier de ce chapitre, on introduit au voisinage de la sphère S_1, une seconde sphère diffringente S_2, le champ diffracté par S_2 modifie le champ sur S_1 et les formules Mie ne sont plus valables. Trinks [36] a résolu dans ce cas le problème de diffraction. Le champ résultant obtenu (champ incident + champs diffractés par les sphères) doit satisfaire aux mêmes conditions que précédemment.

Pour résoudre le problème, Trinks part de la solution de Debye relative au cas où S_2 est seule dans le champ. Soit A_2 le champ résultant obtenu (champ incident + champ diffracté par S_2), on considère ce champ A_2 comme incident sur S_1 et l'on se trouve ramené à un problème analogue à celui du § Ier.

L'introduction des conditions aux limites sur la surface de S_2 nécessite que l'on transforme les potentiels de A_2 — qui sont donnés en coordonnées polaires de centre S_2 — dans un nouveau système de coordonnées polaires de centre S_1. Là se trouve la principale difficulté du calcul.

a) **La solution de Debye.** — Elle fait dériver le champ diffracté par une sphère S, de deux potentiels π_E et π_H formés par des combinaisons linéaires des termes suivants :

$$j_n(kr)P_n\ (\cos\theta)\begin{matrix}\cos\\ \sin\end{matrix} m\varphi\,; \qquad h_n^{(2)}(kr)P_n^m\ (\cos\theta)\begin{matrix}\cos\\ \sin\end{matrix} m\varphi$$

(mêmes notations qu'au § Ier).

Debye a montré [9] que les potentiels du champ incident ont pour valeur :

$$\left.\begin{aligned}\pi_E &= \frac{1}{k}\sum_{nm} j_n(kr)P_n^m\,(\cos\theta)\,(e_{nm}\cos m\varphi + \overline{e}_{nm}\sin m\varphi)\\ \pi_H &= \frac{1}{k}\sum_{nm} j_n(kr)P_n^m\,(\cos\theta)\,(h_{nm}\cos m\varphi + \overline{h}_{nm}\sin m\varphi)\end{aligned}\right\} \qquad (31)$$

et ceux du champ diffracté :

$$\left.\begin{aligned}\pi_E &= \frac{1}{k}\sum_{nm} h_n^{(2)}(kr)P_n^m\,(\cos\theta)\,(E_{nm}\cos m\varphi + \overline{E}_{nm}\sin m\varphi)\\ \pi_H &= \frac{1}{k}\sum_{nm} h_n^{(2)}(kr)P_n^m\,(\cos\theta)\,(H_{nm}\cos m\varphi + \overline{H}_{nm}\sin m\varphi)\end{aligned}\right\} \qquad (32)$$

avec :

$$E_{nm} = C_n e_{nm}\,; \quad \overline{E}_{nm} = C_n\overline{e}_{nm}\,; \quad H_{nm} = D_n h_{nm}\,; \quad \overline{H}_{nm} = D_n\overline{h}_{nm}\,;$$
$$C_n = b_n^s\,; \quad D_n = -a_n^s.$$

b) **La transformation des coordonnées.** — Sans diminuer la généralité, on peut choisir des systèmes de coordonnées polaires d'origines O_1 et O_2, centres de S_1 et S_2, ayant en commun l'axe polaire et le plan $\varphi = 0$. Les formules de transformation s'écrivent :

$$r_2 \cos\theta_2 = r_1 \cos\theta_1 - R\,; \qquad r_2 \sin\theta_2 = r_1 \sin\theta_1.$$
$$\varphi_2 = \varphi_1 = \varphi\,; \qquad r_2^2 = r_1^2 + R^2 - 2r_1 \cos\theta_1.$$

Un terme de la forme :

$h_n^{(2)}(kr_2)P_n^m(\cos\theta_2)\,{\cos \atop \sin}\,m\varphi$, solution de l'équation $\vec{\nabla}^2 V + k^2 V = 0$, se

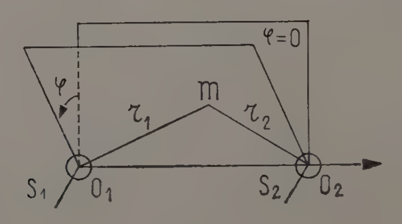


Fig. ***b.***

transformera dans les nouvelles coordonnées en une combinaison linéaire de solutions analogues :

$$\left.\begin{aligned} h_n^{(2)}(kr_2)P_n^m(\cos\theta_2)\,{\cos \atop \sin}\,m\varphi \\ = \sum_{\nu\mu} j_\nu(kr_1)P_\nu^\mu(\cos\theta_1)(A_{\nu\mu}^{nm}\cos\mu\varphi + \overline{A}_{\nu\mu}^{nm}\sin\mu\varphi) \\ + \sum_{\nu\mu} h_\nu^{(2)}(kr_1)P_\nu^\mu(\cos\theta_1)(B_{\nu\mu}^{nm}\cos\mu\varphi + \overline{B}_{\nu\mu}^{nm}\sin\mu\varphi) \end{aligned}\right\} \quad (33)$$

Les termes en B sont nuls, car $h_n^{(2)}(kr_2)$ est fini pour $r_1 = 0$ $(r_2 = R \neq 0)$. De plus, Trinks a montré que :

$$h_n^{(2)}(kr_2)P_n^m(\cos\theta_2) = \sum_\nu j_\nu(kr_1)P_\nu^m(\cos\theta_1)\,A_\nu^{mn}. \quad (34)$$

En posant $kr_2 = \zeta$, $kr_1 = z$, $kR = Z$, $h_n^{(2)} = j_n - in_n$, l'équation (34) se décompose en :

$$\left.\begin{aligned} j_n(\zeta)P_n^m(\cos\theta_2) = \sum_\nu B_\nu^{mn} j_\nu(z)P_\nu^m(\cos\theta_1) \\ n_n(\zeta)P_n^m(\cos\theta_2) = \sum_\nu C_\nu^{mn} j_\nu(z)P_\nu^m(\cos\theta_1) \end{aligned}\right\} \quad (35)$$

Pour déterminer B_ν^{mn} et C_ν^{mn}, on introduit les développements en série :

$$j_n(x) = \sum_u c_n^u x^{n+2u}, \qquad n_n(x) = \sum_u e_n^u x^{2u-n-1}.$$

$$P_n^m(y) = \sum_{v=0}^{(nm)/2} d_{nm}^v y^{n-m-2v}(1-y^2)^{m/2}.$$

En développant $(\zeta^2)^{u+v}$ et $(\zeta \cos\theta_2)^{n-2v-m}$ suivant la formule du binôme, la première équation de (35) se transforme en :

$$\left.\begin{aligned}&\sum_{u=0}^{\infty}\sum_{v=0}^{(nm)/2} c_n^u d_{nm}^v \sum_{p=0}^{n-2v-m}\sum_{q=0}^{u+v}\sum_{t=0}^{u+v-q} (-1)^{n-m-2u-p}(-2)^q C_{n-2u-m}^p \\ &\qquad C_{u+v}^q C_{u+v-q}^t Z^{n-m+2u-(p+q+2t)} z^{p+q+2t} (\cos\theta_1)^{p+q}(z\sin\theta_1)^m \\ &\qquad = \sum_\nu \sum_{\sigma,\tau} B_\nu^{mn} c_\nu^\sigma d_{\nu m}^\tau z^{\nu+2\sigma}(\cos\theta_1)^{\nu-m-2\tau}(\sin\theta_1)^m\end{aligned}\right\} \quad (36)$$

On en déduit les B_ν^{nm} en comparant dans les deux membres les coefficients de $z^k(\cos\theta_1)^k(z\sin\theta_1)^m$.

En opérant de même sur la seconde équation de (35), on obtiendrait une relation de déterminer les C_ν^{mn}.

La notation C_m^p représente le nombre des combinaisons de m objets p à p.

On trouve en particulier pour les premiers coefficients B et C :

$$\left.\begin{aligned}B_k^0 &= (2k+1)j_k(Z)\\ B_k^{10} &= (2k+1)\left[-j_{k+1}(Z) + k\frac{j_k(Z)}{Z}\right]\\ B_{k+1}^{11} &= (2k+3)\frac{j_{k+1}(Z)}{Z}\end{aligned}\right\} \quad (37)$$

Les expressions de C_k^0, C_k^{10}, C_{k+1}^{11} s'obtiennent en remplaçant dans les formules (37), j par n.

c) **Détermination des potentiels dans le cas de la diffraction Rayleigh.** — Dans le cas de la diffraction Rayleigh, les potentiels de l'onde diffractée par la sphère S_2 s'écrivent en coordonnées d'origine O_2 :

$$\left.\begin{aligned}\pi_2^E &= \frac{1}{k} h_1^{(2)}(kr_2)\left[{}_2E_{10}P_1(\cos\theta_2) + P_1^1(\cos\theta_2)({}_2E_{11}\cos\varphi + {}_2\overline{E}_{11}\sin\varphi)\right]\\ \pi_2^H &= 0\end{aligned}\right\} \quad (38)$$

et en coordonnées d'origine O_1 :

$$\left.\begin{aligned}\pi_{21}^E &= \frac{1}{k}\sum_{nm} j_n(kr_1)P_n^m(\cos\theta_1)({}_{21}E_{nm}\cos m\varphi + {}_{21}\overline{E}_{nm}\sin m\varphi)\\ \pi_{21}^H &= \frac{1}{k}\sum_{nm} j_n(kr_1)P_n^m(\cos\theta_1)({}_{21}H_{nm}\cos m\varphi + {}_{21}\overline{H}_{nm}\sin m\varphi)\end{aligned}\right\} \quad (39)$$

Pour déterminer les coefficients $E_{\nu\mu}$ et $H_{\nu\mu}$, on tient compte de ce qu'avec les coordonnées utilisées, les composantes E_φ, H_φ, ont même valeur dans les deux systèmes. En séparant les composantes électriques et magnétiques :

$$ {}_2E^E_\varphi - {}_2E^H_\varphi = {}_{21}E^E_\varphi - {}_{21}E^H_\varphi\ ; \qquad {}_2H^E_\varphi - {}_2H^H_\varphi = {}_{21}H^E_\varphi - {}_{21}H^H_\varphi \qquad (40)$$

et en remplaçant dans ces expressions les champs par leurs valeurs en fonction des potentiels, on a :

$$ \frac{1}{r_2\sin\theta_2}\frac{\partial^2(r_2\,{}_2\Pi^E)}{\partial r_2\,\partial\varphi} - \frac{i\mu}{c}\frac{1}{r_2}\frac{\partial(r_2\,{}_2\Pi^H)}{\partial\theta_2} = \frac{1}{r_1\sin\theta_1}\frac{\partial^2(r_1\,{}_{21}\Pi^E)}{\partial r_1\,\partial\varphi} - \frac{i\mu}{c}\frac{1}{r_1}\frac{\partial(r_1\,{}_{21}\Pi^H)}{\partial\theta_1} \qquad (41)$$

$$ -j\frac{\partial(r_2\,{}_2\Pi^E)}{r_2\,\partial\theta_2} - \frac{1}{r_2\sin\theta_2}\frac{\partial^2(r_2\,{}_2\Pi^H)}{\partial r_2\,\partial\varphi} = -j\frac{\partial(r_1\,{}_{21}\Pi^E)}{r_1\,\partial\theta_1} - \frac{1}{r_1\sin\theta_1}\frac{\partial^2(r_1\,{}_{21}\Pi^H)}{\partial r_1\,\partial\varphi} \qquad (42)$$

avec $j = (\sigma + i\varepsilon\omega)/c$.

En remplaçant dans l'équation (41) les potentiels par leurs valeurs, et en tenant compte des formules (37), on obtient après quelques transformations, en comparant les termes en $\sin\varphi$ et $\cos\varphi$ à gauche et à droite les deux relations :

$$ k_2E_{11}\Big\{\sum [illegible]\,(kR)\,j_\nu(kr_1)\,[P^1_{\nu+1}(\cos\theta_1) - P^1_{\nu-1}(\cos\theta_1)] - \sum(2\nu+3)\frac{h_{\nu+1}(kR)}{kR}\frac{j_{\nu+1}(kr_1)}{kr_1}P^1_{\nu+1}(\cos\theta_1)\Big\} = k\sum {}_{21}E_{\nu\mu}\Big[j_{\nu-1}(kr_1) - \frac{[illegible]}{kr_1}\Big]P^1_\nu(\cos\theta_1) - \frac{i\mu}{c}\sum j_\nu(kr_1)\,{}_{21}H_{\nu\mu}\sin\theta_1\,.\,\frac{\partial P^1_\nu(\cos\theta_1)}{\partial\theta_1} \qquad (43)$$

$$ k_2E_{11}\Big\{\sum [illegible]\,(kR)\,j_\nu(kr_1)\,[P^1_{\nu-1}(\cos\theta_1) - P^1_{\nu-1}(\cos\theta_1)] - \sum(2\nu+3)\frac{h_{\nu+1}(kR)}{kR}\frac{j_{\nu+1}(kr_1)}{kr_1}P^1_{\nu+1}(\cos\theta_1)\Big\} = k\sum {}_{21}E_{\nu\mu}\Big[j_{\nu-1}(kr_1) - \frac{[illegible]}{kr_1}\Big]P^1_\nu(\cos\theta_1) - \frac{i\mu}{c}\sum {}_{21}H_{\nu\mu}\,j_\nu(kr_1)\sin\theta_1\,.\,\frac{\partial P^1_\nu(\cos\theta_1)}{\partial\theta_1} \qquad (44)$$

Tenant compte de l'orthogonalité des fonctions qui interviennent et utilisant la formule de récurrence $j_\nu(z)/z = j_{\nu-1}(z) - j'_\nu(z)$. Trinks

a pu déduire de ces deux relations les quatre expressions suivantes, qui permettent de déterminer les coefficients cherchés :

$$\left.\begin{aligned}
{}_{21}\overline{\mathrm{E}}_{u1}k\,\frac{u+1}{2u+1} + {}_{21}\overline{\mathrm{H}}_{u-1,1}\,\frac{i\omega}{c}\,\frac{(u-1)^2}{2u-1} &= {}_2\overline{\mathrm{E}}_{11}k\left[h^{(2)}_{u-1}(k\mathrm{R}) - \frac{h^{(2)}_u(k\mathrm{R})}{k\mathrm{R}}\right]\\
{}_{21}\overline{\mathrm{E}}_{u1}k\,\frac{u}{2u+1} + {}_{21}\mathrm{H}_{u+1,1}\,\frac{i\omega}{c}\,\frac{(u+2)^2}{(2u+3)} &= {}_2\overline{\mathrm{E}}_{11}k\left[h^{(2)}_{u+1}(k\mathrm{R}) + \frac{h^{(2)}_u(k\mathrm{R})}{k\mathrm{R}}\right]\\
{}_{21}\mathrm{E}_{u1}k\,\frac{u+1}{2u+1} - {}_{21}\overline{\mathrm{H}}_{u-1,1}\,\frac{i\omega}{c}\,\frac{(u-1)^2}{2u-1} &= {}_2\mathrm{E}_{11}k\left[h^{(2)}_{u-1}(k\mathrm{R}) - \frac{h^{(2)}_u(k\mathrm{R})}{k\mathrm{R}}\right]\\
{}_{21}\mathrm{E}_{u1}k\,\frac{u}{2u+1} - {}_{21}\overline{\mathrm{H}}_{u+1,1}\,\frac{i\omega}{c}\,\frac{(u+2)}{(2u+3)} &= {}_2\mathrm{E}_{11}k\left[h^{(2)}_{u+1}(k\mathrm{R}) - \frac{h^{(2)}_u(k\mathrm{R})}{k\mathrm{R}}\right]
\end{aligned}\right\}\qquad(45)$$

Les coefficients tels que ${}_{21}\mathrm{E}_{u0}$ ne peuvent s'obtenir par les équations (45) ; on les déduit de la relation (44) ;

$${}_{21}\mathrm{E}_{u0} = (2u+1)\,\frac{h^{(2)}_u(k\mathrm{R})}{k\mathrm{R}}\,{}_2\mathrm{E}_{10}. \qquad (46)$$

L'expression du potentiel diffracté par la sphère S_2, en coordonnées d'origine O_1 devient :

$$\left.\begin{aligned}
\pi^{\mathrm{E}}_{21} = \frac{1}{k}\,j_1(kr_1)&\left\{\frac{3h^{(2)}_1(k\mathrm{R})}{k\mathrm{R}}\,\mathrm{P}_1(\cos\theta_1)\,{}_2\mathrm{E}_{10} + \mathrm{P}^1_1(\cos\theta_1)\right.\\
&\left.\cdot\,\frac{3}{2}\left[h^{(2)}_0(k\mathrm{R}) - \frac{h^{(2)}_1(k\mathrm{R})}{k\mathrm{R}}\right]({}_2\mathrm{E}_{11}\cos\varphi + {}_2\overline{\mathrm{E}}_{11}\sin\varphi)\right\}\\
&+ \sum_{\nu>1} j_\nu(kr_1)\mathrm{P}^\mu_\nu(\cos\theta_1)\,({}_{21}\mathrm{E}_{\nu\mu}\cos\mu\varphi + {}_{21}\overline{\mathrm{E}}_{\nu\mu}\sin\mu\varphi)
\end{aligned}\right\}\qquad(47)$$

On trouve une équation analogue pour π^{H}_{21}.

Cas où l'onde plane se propage perpendiculairement à la droite joignant les centres des deux sphères.

Dans ce cas, les coefficients des potentiels de diffraction de chaque sphère sont les mêmes. Il vient pour la sphère h_1 :

$$\left.\begin{aligned}
\pi^{\mathrm{E}}_1 &= \frac{1}{k}\,h^{(2)}_1(kr_1)[\mathrm{E}_{10}\mathrm{P}_1(\cos\theta_1) + \mathrm{P}^1_1(\cos\theta_1)(\mathrm{E}_{11}\cos\varphi + \overline{\mathrm{E}}_{11}\sin\varphi)]\\
\pi^{\mathrm{H}}_1 &= 0.
\end{aligned}\right\}\qquad(48)$$

On obtiendrait une expression analogue pour S_2. Le champ diffracté par S_2 est donné en coordonnées d'origine O_1 par :

$$\left.\begin{aligned}
\pi^{\mathrm{E}}_{21} &= \frac{1}{k}\,j_1(kr_1)\\
&[\mathrm{E}_{10}\mathrm{P}_1(\cos\theta_1)\,\mathrm{F}_0(\mathrm{R}) + \mathrm{F}_1(\mathrm{R})\mathrm{P}^1_1(\cos\theta_1)(\mathrm{E}_{11}\cos\varphi + \overline{\mathrm{E}}_{11}\sin\varphi)]\\
&+ \frac{1}{k}\sum_{\nu>1} j_\nu(kr_1)\mathrm{P}^\mu_\nu(\cos\theta_1)\,(\mathrm{E}^*_{\nu\mu}\cos\mu\varphi + \overline{\mathrm{E}}^*_{\nu\mu}\sin\mu\varphi)
\end{aligned}\right\}\qquad(49)$$

avec :

$$F_0(R) = \frac{3}{2}\frac{h_0^{(2)}(kR)}{kR}; \qquad F_1(R) = \frac{3}{2}\left[h_0^{(2)}(kR) - \frac{h_1^{(2)}(kR)}{kR}\right]. \tag{50}$$

Pour terminer le calcul, il suffit d'expliciter les coefficients E_{nm} qui sont donnés par la théorie de Debye. On obtient finalement pour le champ total incident sur S_1 :

$$\begin{aligned} \pi^E = \frac{1}{k} j_1(kr_1) & [E_{10}F_0(R)P_1(\cos\theta_1) + (E_{11}F_1(R) + \tfrac{3}{2})P_1^1(\cos\theta_1)\cos\varphi \\ & + \overline{E}_{11}F_1(R)P_1^1(\cos\theta_1)\sin\varphi] + \frac{1}{k}\sum_{\nu>1} j_\nu(kr_1)C^*_{\nu 1}(\theta_1, \varphi) \end{aligned} \tag{51}$$

En écrivant l'expression du potentiel diffracté par S_1 comme ci-dessus (48), les conditions aux limites sur la sphère S_1 donnent :

$$\left.\begin{aligned} & E_{10} = C_1F_0E_{10}, && \text{d'où} \quad E_{10} = 0 \\ & E_{11} = C_1(F_1E_{11} + 3/2), && \text{d'où} \quad E_{11} = \frac{3}{2}C_1\frac{1}{1 - C_1F_1} \\ & \overline{E}_{11} = 0 \end{aligned}\right\} \tag{52}$$

L'intensité diffractée par une sphère étant sensiblement égale à $|E_{11}|^2$, la variation d'intensité due à l'interaction des deux sphères est donnée par le facteur multiplicatif : $1/|1 - C_1F_1|^2 = \frac{1}{|D|^2}$.

Trinks a montré que si le diamètre des sphères est petit par rapport à la longueur d'onde, on a :

$$|D|^2 = 1 - 2\left(\frac{a}{R}\right)^3 a' + \left(\frac{a}{R}\right)^6 |a|^2. \tag{53}$$

a = rayons des sphères, R = distance des centres, a et a′ sont des coefficients tabulés par Mie.

Cas où l'onde plane se propage dans la direction de la droite joignant les centres des sphères.

Le problème se résout comme dans le cas précédent, si ce n'est que les coefficients des potentiels des ondes diffractées par chaque sphère sont différentes, ce qui oblige à effectuer deux fois les calculs ci-dessus, de manière à introduire les conditions aux limites sur les deux sphères successivement. On obtient finalement :

$$\left.\begin{aligned} & {}_1E_{10} = {}_2E_{10} = {}_1\overline{E}_{11} = {}_2E_{11} = 0 \\ & {}_1E_{11} = \frac{3}{2}C_1\frac{1 + C_1F_1(R)e^{ikR}}{1 - (C_1F_1(R))^2}; \qquad {}_2E_{11} = \frac{3}{2}C_1\frac{e^{ikR} + C_1F_1(R)}{1 - (C_1F_1(R))^2} \end{aligned}\right\} \tag{54}$$

Lorsque les sphères sont très petites et très rapprochées $e^{ikR} = 1$ et les facteurs multiplicatifs sont égaux à ceux du premier cas.

II) **Cas de plus de 2 sphères.** — La généralisation au cas de plusieurs sphères est immédiate. Il faut abandonner l'hypothèse simplificatrice concernant la disposition des axes de coordonnées, que l'on pourra par exemple remplacer par un choix d'axes parallèles. Il y aura alors N systèmes d'équations à résoudre et non plus 2.

Nous conclurons en remarquant que la théorie de Trinks est valable avec la même généralité que celle de Mie-Debye, puisque aucune hypothèse supplémentaire n'a été utilisée pour la formuler. Cependant, la complexité des formules obtenues est si grande qu'on ne peut effectuer les calculs numériques que dans le cas de la diffusion Rayleigh. Le résultat classique « interaction négligeable dès que l'intervalle entre sphères dépasse le double du diamètre » n'est donc établi que pour les très petites sphères.

Il nous a semblé intéressant d'étendre expérimentalement, à des sphères dont le diamètre est de l'ordre de la longueur d'onde, le résultat ci-dessus : c'est ce que nous verrons au chapitre V. Ceci permettrait de l'appliquer à la propagation de la lumière dans les pluies, les brouillards et les nuages.

CHAPITRE III

Phénomènes de diffraction produits, au voisinage de l'axe, par une sphère isolée dans l'espace.

L'étude expérimentale de la diffraction par une sphère conductrice isolée dans l'espace, nous a permis de préciser le comportement des ondes électromagnétiques, au voisinage immédiat de l'obstacle et de vérifier l'exactitude des résultats fournis par notre appareil.

I) **Répartition d'intensités à grande distance des sphères.** — 1) **Méthode expérimentale.** — Le montage utilisé est décrit chapitre premier (fig. 1), à ceci près qu'on utilise un petit cornet c comme sonde réceptrice et qu'on interrompt le trajet de comparaison de phase. La sphère est disposée à 40 cm en avant du cornet émetteur C, région où le champ est à peu près plan et constant dans tout l'espace qu'occupent les plus grosses sphères étudiées. Le cornet c se déplace sur le banc BB', à 48 cm minimum de la sphère. Le champ incident est polarisé linéairement, le vecteur $\overrightarrow{E'}$ étant soit parallèle, soit perpendiculaire à BB'. On passe d'une polarisation à l'autre en interposant entre le mesureur Mos

et l'adaptateur Ad une section hélicoïdale (90° twist). Une méthode analogue permet de changer la polarisation reçue par le cornet c.

Notons que le changement de polarisation d'émission (fig. 2) est équivalent à une rotation de 90° du banc BB′ autour de l'axe AA′. Nous avons vérifié (comme le veut la théorie) que sur les deux trajectoires AA′ et BB′ le champ total $(\overrightarrow{E^i} + \overrightarrow{E^s})$ est parallèle au champ incident [18].

La directivité du cornet récepteur peut constituer une cause d'erreurs. Pour l'éviter, nous avons choisi un diagramme de réception formé d'un seul lobe très large. Les mesures sont alors correctes, quand on maintient l'axe du cornet parallèle à AA′.

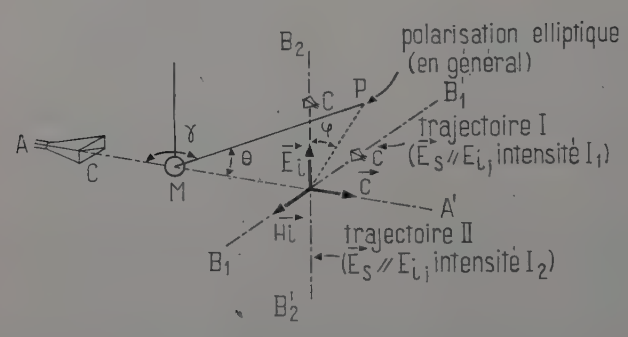


Fig. 2. — Dispositif pour les mesures d'intensité à grande distance des sphères.

Nous avons étudié une série de billes d'acier pour roulements, de diamètres échelonnés entre 0,95 et 10,16 cm ($\alpha = 2{,}9$ à $21{,}3$). Ces billes sont parfaitement sphériques (les écarts avec la sphère théorique n'atteignant pas le micron) et possèdent le poli spéculaire.

2) **Résultats.** — Les courbes ont été tracées en portant, en abscisses, les déplacements linéaires du chariot, ainsi que les angles θ (fig. 3), le zéro correspondant au passage par l'axe ; en ordonnées, les élongations du millivoltmètre, qui sont proportionnelles à $|\overrightarrow{E}|^2$.

Les enregistrements présentent fréquemment une légère asymétrie due aux imperfections du réglage. Pour l'éliminer et afin de pouvoir superposer plusieurs courbes sur une même figure, nous traçons le diagramme à l'endroit, puis à l'envers du calque et nous prenons la moyenne des deux tracés ainsi obtenus [21]. Nous utilisons ce même procédé dans les chapitres suivants.

On a représenté sur chacune des figures les diagrammes d'émission du cornet C. Ils sont légèrement différents par suite d'imperfections

dans la réalisation mécanique de ce cornet. Notons que les tracés ne sont définis qu'à quelques millimètres près.

La figure 3 représente le diagramme de diffraction des sphères lorsque le champ électrique incident est perpendiculaire au déplacement de

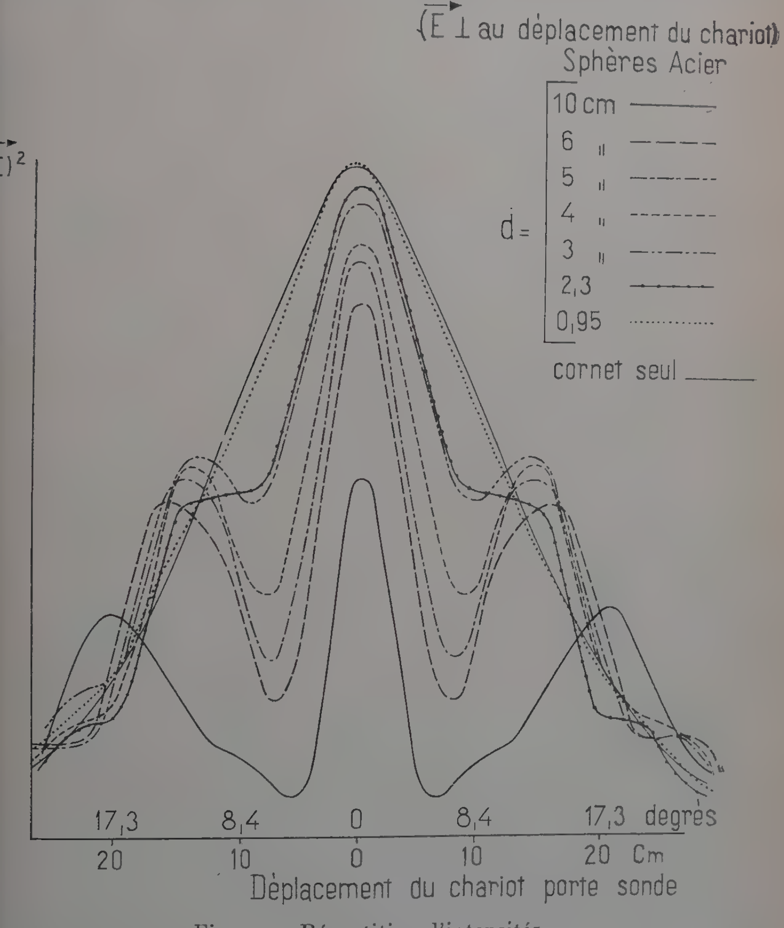


Fig. 3. — Répartition d'intensités.

la sonde. Les diagrammes ont la même allure générale lorsque le champ lui est parallèle. Les deux trajectoires correspondantes pour la sonde sont numérotées respectivement I et II (fig. 2).

Le fait essentiel qui se dégage de l'examen de ces courbes est la présence, au centre de l'ombre géométrique, d'un maximum d'in-

tensité. Il s'agit là d'un résultat nouveau, que seule permettrait de prévoir une extrapolation hasardeuse des phénomènes connus en optique [5].

Lorsque le diamètre des sphères varie, le diagramme se modifie comme suit : au voisinage du maximum central, la plus petite sphère (1 cm) n'a qu'une action négligeable. Si le diamètre augmente, on note l'apparition de maxima secondaires de plus en plus accentués, en même temps que le maximum central s'affine.

3) **Prévisions de la théorie de Mie.** — Nous ne considérons ici que la somme géométrique $\vec{E}^i + \vec{E}^s$ des champs électriques incident et diffracté. Nous allons modifier l'expression de $\vec{E}^s$ (chap. II) en y introduisant les développements asymptotiques des fonctions de Bessel et de Hankel [37] :

$$H_\rho^{(2)}(Z) = J_\rho(Z) - j \cdot N_\rho(Z) = \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \cdot e^{-j\left(Z - \frac{2\rho+1}{4}\pi\right)}$$

ce qui est possible, puisque l'on se limite à des points situés à grande distance de la sphère diffringente.

Tous calculs faits, on obtient pour les composantes en coordonnées polaires du champ diffracté :

$$E_r^s = 0$$

$$E_\theta^s = -j\frac{E_0}{kr}e^{j\omega t - jkr}\sum_n \frac{2n+1}{n(n+1)}\left[a_n^s \frac{P_n^1(\cos\theta)}{\sin\theta} + b_n^s \frac{dP_n^1(\cos\theta)}{d\theta}\right]\cos\varphi$$

$$E_\varphi^s = +j\frac{E_0}{kr}e^{j\omega t - jkr}\sum_n \frac{2n+1}{n(n+1)}\left[a_n^s \frac{dP_n^1(\cos\theta)}{\sin\theta} + b_n^s \frac{P_n^1(\cos\theta)}{d\theta}\right]\sin\varphi.$$

Sous cette forme, on constate que :

a) Sur la trajectoire I, $\varphi = 0$, $E_\varphi^s = 0$, il reste E_θ^s, avec $\cos\varphi = 1$. La radiation est totalement polarisée, son vecteur électrique vibre dans le plan passant par la direction de propagation et par le vecteur champ électrique de l'onde incidente.

b) Sur la trajectoire II, $\varphi = \pi/2$, $E_\theta^s = 0$, il reste E_φ^s avec $\sin\varphi = 1$ La vibration diffractée est totalement polarisée, son vecteur électrique vibre parallèlement au vecteur électrique du champ incident.

c) Pour toutes les positions intermédiaires, E_φ^s et E_θ^s ont des valeurs non nulles, excepté peut-être dans des directions bien définies. La vibration résultante est en générale elliptique, la nature complexe des coefficients de diffraction faisant que les deux champs électriques rectangulaires ne sont pas en phase.

On remarque, d'autre part, que les répartitions d'intensité suivant

es trajectoires I et II sont différentes. L'expérience confirme toutes ces prévisions.

Utilisant la théorie originale de Mie, Blumer [2] a calculé les intensités du champ électrique diffracté dans les plans $\vec{E}, \vec{c}$ et $\vec{H}, \vec{c}$. Elles ont pour expression :

$$I_1 = \frac{\lambda^2}{4\pi^2} i_1 = \frac{\lambda^2}{4\pi^2} \left| \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ A_n \pi_n + P_n [x\pi_n - (1 - x^2)\pi'_n] \right\} \right|^2$$

$$I_2 = \frac{\lambda^2}{4\pi^2} i_2 = \frac{\lambda^2}{4\pi^2} \left| \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ A_n [x\pi_n - (1 - x^2)\pi'_n] + P_n \pi_n \right\} \right|^2$$

avec :

$$A_n = \frac{(-1)^{n+1/2}(2n+1)}{n(n+1)} \cdot \frac{S'_n(\beta)S_n(\alpha) - mS'_n(\alpha)S_n(\beta)}{S'_n(\beta)\varphi_n(\alpha) - m\varphi'_n(\alpha)S_n(\beta)}$$

$$P_n = \frac{(-1)^{n+3/2}(2n+1)}{n(n+1)} \cdot \frac{mS_n(\alpha)S'_n(\beta) - S_n(\beta)S'_n(\alpha)}{m\varphi_n(\alpha)S'_n(\beta) - S_n(\beta)\varphi'_n(\alpha)}$$

dans lesquelles $\alpha = 2\pi a/\lambda$ (a : rayon de la sphère), $\beta = m\alpha$ (m : indice), $\pi_n(x) = \frac{\partial P_n(x)}{\partial x}$ (P_n : polynôme de Legendre de degré n), $x = \cos\gamma$ (γ : angle que fait la direction d'observation avec l'inverse de la direction de propagation), et :

$$S_n(\alpha) = \sqrt{\frac{\pi\alpha}{2}} J_{n+1/2}(\alpha), \quad C_n = \sqrt{\frac{\pi\alpha}{2}} J_{-n-1/2}(\alpha), \quad \varphi_n(\alpha) = S_n(\alpha) + jC_n(\alpha).$$

L'accent (′) indique la dérivation par rapport à l'argument α ou β.

Les diagrammes de Blumer montrent bien la dissymétrie des phénomènes dans les deux plans $\vec{E}, \vec{c}$ et $\vec{H}, \vec{c}$. Si l'on considère un plan d'observation passant par $\vec{c}$ et faisant un angle quelconque avec $\vec{E}$, les phénomènes sont complexes (voir Mie). Il faut d'ailleurs remarquer que les quantités I_1 et I_2 se rapportent à la lumière diffusée par la sphère ($\vec{E^s}$) et non au phénomène de diffraction, qui résulte de l'interférence de la lumière diffusée et de la lumière incidente ($\vec{E^s} + \vec{E^i}$).

4) **Comparaison avec les mesures effectuées en optique.** — Les mesures effectuées en optique étant très nombreuses, nous nous bornons à indiquer quelques ouvrages pourvus de bibliographies importantes [16, 18, 27, 30]. La plupart des déterminations sont relatives à des diagrammes de diffusion.

Dans la région de transition entre le rayonnement Rayleigh et le domaine d'application possible de l'optique physique (théorie de Wiener), les diamètres des particules sont de l'ordre d'une fraction de μ à quelques μ. D'où une double difficulté : d'une part, obligation

d'opérer sur une suspension, d'autre part, impossibilité de connaître les formes géométriques des particules diffringentes. Enfin, il convient de rappeler que, sous faible épaisseur, on ne peut plus parler de corps parfaitement réfléchissants, les métaux eux-mêmes étant transparents et souvent cristallins. En conséquence, les mesures sont pénibles et peu précises.

Des études théoriques et expérimentales, utilisant le principe d'Huyghens, ont été effectuées, en particulier par Lommel [24], sur la diffraction par des trous et écrans circulaires (ce dernier cas étant du point de vue optique physique analogue à celui de la sphère). Ce sont là les déterminations optiques les plus voisines des nôtres et il suffit de se reporter au mémoire de Lommel pour constater la supériorité de notre méthode.

De là, le grand intérêt des études effectuées en ondes centimétriques, intérêt qui ne fera que se confirmer au cours des chapitres suivants.

II) Répartition d'intensités dans l'axe, en arrière et au voisinage immédiat des sphères conductrices. — 1) **Méthode expérimentale.** — On utilise le dispositif représenté figure 4, modification de l'appareil-

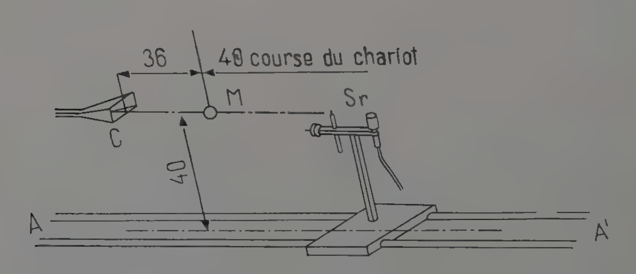


Fig. 4. — Dispositif pour les mesures d'intensité au voisinage immédiat des sphères.

lage d'étude au voisinage de l'axe (fig. 1, chap. Ier). Le récepteur est constitué par la sonde coaxiale Sr accouplée directement à la tête détectrice. Le chariot porte-sonde se déplace sur le banc AA'; on amène l'antenne au contact de la sphère, puis on l'en écarte tout en enregistrant les intensités.

Des précautions ont été prises pour éviter les réflexions sur le porte-sonde : toutes les parties métalliques sont recouvertes de cartons imprégnés d'oxyde de fer. Les réflexions sur les murs et objets avoisinant la sphère ont été réduites au minimum par l'emploi de panneaux absorbants.

2) **Résultats.** — Ils sont représentés figure 5. On a porté, en abscisses, les distances de l'antenne à la sphère, en ordonnées, les intensités correspondantes.

Les courbes enregistrées présentent de nombreuses indentations (non figurées ici) qui correspondent aux résidus de réflexions parasites et se reproduisent à chaque mesure.

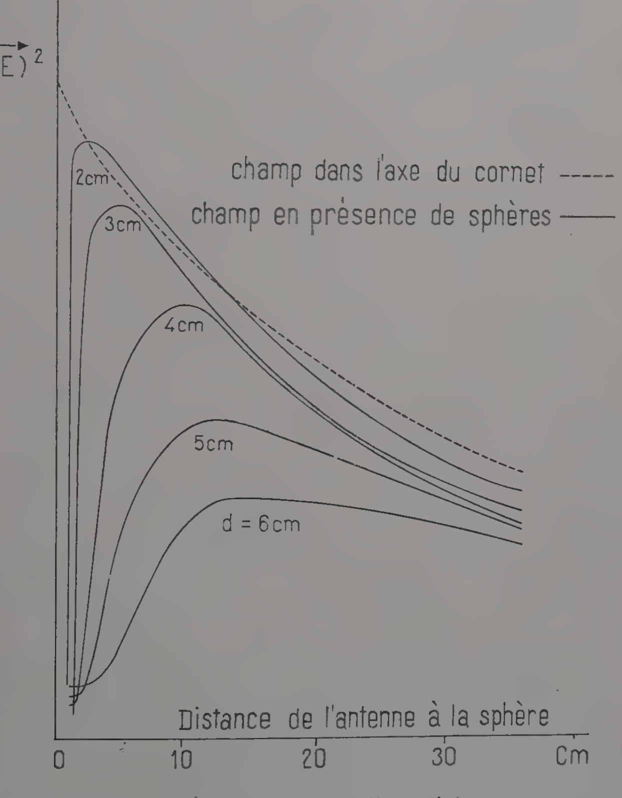


Fig. 5. — Répartition d'intensités.

Les courbes expérimentales (fig. 5) se rapportent aux sphères de diamètres 2, 3, 4, 5 et 6 cm. Elles sont tracées en prenant la position moyenne des indentations.

On constate que le champ, nul au contact de la sphère, redevient très vite à peu près égal à ce qu'il est en l'absence de sphère. La remontée se produit d'autant plus vite que le diamètre de la sphère est plus petit.

Ce résultat confirme et précise le phénomène bien connu d'optique

physique : présence d'un point lumineux au centre de l'ombre géométrique portée par une sphère. Cette étude montre, de plus, ce que ne pouvait faire l'optique, que *ce point lumineux existe déjà à de très courtes distances de la sphère : de l'ordre du double du diamètre.*

3) **Comparaison avec la théorie de Mie.** — Nous avons calculé d'après la théorie de Mie la répartition d'intensités, dans l'axe du système, en arrière de la sphère. Pour cela, nous plaçant dans l'hypothèse du

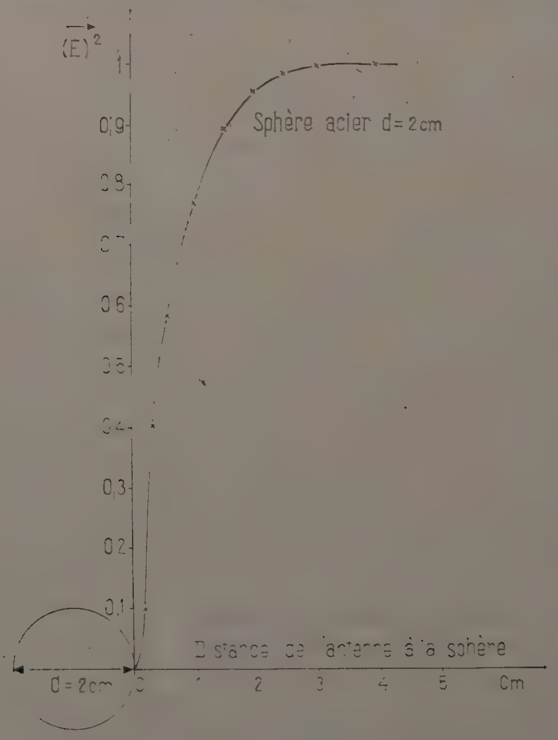


Fig. 6. — Répartition théorique d'intensités.

chapitre II — onde plane incidente polarisée rectilignement — nous déterminons la somme des champs électriques incident et diffracté le long du segment AA′ de la droite Oz.

La figure 6 représente la répartition théorique d'intensités dans le cas de la sphère de diamètre 2 cm. Nous avons choisi cette dernière comme exemple, car c'est dans ce cas que l'étendue des tables dont nous disposons permet de déterminer l'intensité assez loin de la sphère.

Les phénomènes sont analogues à ceux que l'on observe expérimen-

talement. L'intensité, nulle au contact de la sphère (le champ électrique devant être normal au conducteur) croît rapidement avec l'éloignement et atteint la même valeur que le champ électrique non perturbé, dès que la distance de l'antenne à la sphère atteint 4 cm, soit le double de son diamètre.

Nous constatons quelques différences avec la courbe expérimentale correspondante. Nous les attribuons, d'une part, au fait que nous ne sommes pas dans les conditions idéales (champ pas tout à fait plan, sonde présentant une certaine épaisseur), d'autre part, à l'influence de la sonde sur la sphère. L'accord est toutefois satisfaisant.

4) **Note concernant les calculs.** — La détermination du champ dans l'axe s'effectue en trois étapes :

a) Calcul des coefficients a_n^s et b_n^s. — Le premier se déduit directement des tables de fonctions de Bessel [25], le second nécessite la détermination préalable des fonctions $dS_n(z)/dz$ et $dE_n(z)/dz$, qui s'effectue en appliquant la relation de récurrence $dS_n(z) = zj_{n-1}(z) - nj_n(z)$ et une formule identique pour $dE_n(z)/dz$. La suite des opérations est longue, mais sans difficulté.

b) Calcul de l'énergie diffractée. — C'est l'étape la plus pénible, les séries obtenues ne convergeant que très lentement. Les termes ont des signes alternés et leurs différences sont faibles, il faut, pour avoir quelques précisions, déterminer chacun d'eux avec un grand nombre de décimales.

c) Addition des énergies incidente et diffractée. — On prend comme référence de phase, celle de l'onde incidente au centre de la sphère et l'on effectue la somme trigonométrique.

Nous avons observé qu'il faut, dans le calcul de ces séries, tenir compte d'un nombre de termes sensiblement supérieur à la valeur de $\alpha = 2\pi a/\lambda$, ce qui est contraire à la règle de Debye [19, 25]. Cependant, la décroissance des termes à partir de ce rang devient très rapide comme permet de le constater la lecture des tables de coefficients de diffraction.

5) **Remarques.** — Les méthodes optiques ne permettent pas d'effectuer directement d'expériences analogues. Aucune comparaison ne peut être cherchée dans ce sens. Nos résultats expérimentaux montrent que les mesures au voisinage des sphères diffringentes sont réalisables, ce qui est loin d'être évident *a priori*. Nous pensons, néanmoins, qu'il faut se montrer très prudent si l'on veut étendre cette conclusion à d'autres cas, et nous n'estimons pas avoir prouvé que ce résultat soit valable pour toutes les structures possibles d'objets diffringents. Toutefois,

nous avons pu préciser le comportement des ondes au voisinage immédiat de la sphère, en particulier le processus de contournement de ces dernières.

III) **Surfaces équiphases à grande distance des sphères.** — 1) **Méthode expérimentale.** — Les mesures s'effectuent sur le dispositif de la figure 1 (chap. Ier). On utilise comme sonde réceptrice le petit cornet *c*, l'énergie captée par l'antenne Sr étant insuffisante.

Les déterminations de phase sont réalisées par déplacement, d'avant en arrière, du cornet *c*, le chariot porte-sonde étant mobile sur la plaque P. On les a contrôlées par la méthode des trois enregistrements successifs.

Les études ont porté sur la même série de sphères que lors des mesures d'intensité.

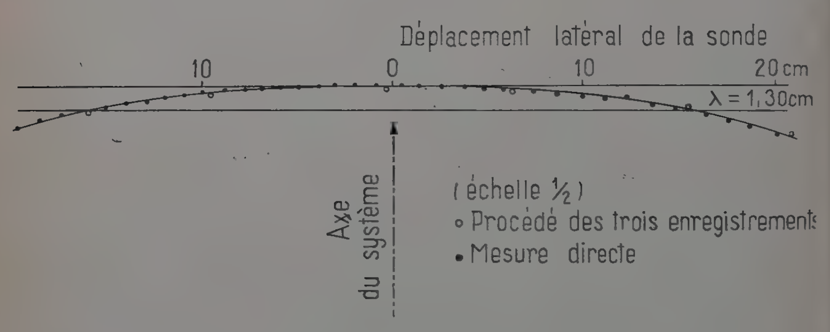


Fig. 7. — Surface d'onde à 60 cm en arrière du cornet émetteur.

2) **Résultats.** — La figure 7 représente la surface d'onde à 60 cm en avant du cornet émetteur. On a porté à la fois les points obtenus par détermination directe et ceux qu'a fourni le procédé des trois enregistrements.

La figure 8 représente les portions de surface d'onde au voisinage de l'axe du système, lorsqu'on a disposé les sphères de 4, 5 et 6 cm à 40 cm du cornet émetteur. On a tracé, pour comparaison, les portions de surfaces d'onde correspondantes créées par celui-ci.

Les points expérimentaux mettent en évidence une dispersion assez importante, mais qui ne doit pas surprendre. Le procédé des trois enregistrements successifs utilisant trois déterminations d'intensités, les erreurs commises dans chaque cas s'ajoutent. La mesure directe impose la présence de l'opérateur dans le champ, d'où des perturbations inévitables de ce dernier. D'autre part, l'utilisation du cornet au lieu d'antenne coaxiale comme sonde réceptrice constitue aussi un inconvénient.

L'emploi des méthodes précédentes nous donne une précision de l'ordre de $\lambda/10$, ce qui ne constitue pas une très bonne détermination. Néanmoins, ce dispositif de mesure de phase a joué un rôle essentiel dans notre travail : il nous a permis de contrôler la forme des surfaces d'onde au point où nous plaçons les corps diffringents et de vérifier que les conditions théoriques de planéité du champ étaient remplies.

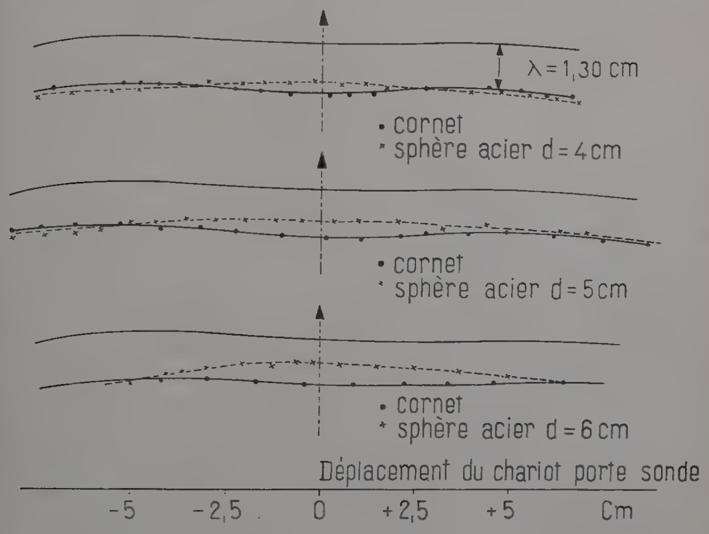


Fig. 8. — Surfaces d'onde en présence des sphères.

CHAPITRE IV

Sections efficaces radar de sphères isolées dans l'espace.

I) **Définition. Propriétés.** — On appelle *section efficace radar* d'un obstacle le rapport de l'énergie, par unité d'angle solide, qu'il renvoie en direction inverse de la propagation, à la densité d'énergie incidente sur l'obstacle [25]. Cette grandeur croît indéfiniment avec le rayon de la sphère; c'est pourquoi nous utiliserons, de préférence, son rapport à la section droite géométrique de l'obstacle. C'est un nombre sans dimension qui, dans le cas des sphères parfaitement réfléchissantes, tend vers l'unité quand le rayon de la sphère croît indéfiniment.

La section efficace radar se détermine en évaluant la composante du vecteur de Poynting dirigée en sens inverse de la direction de propagation, la distance à la sphère diffringente étant supposée très grande. On peut aussi se contenter de déterminer la composante du champ électrique diffracté parallèle au champ électrique incident et qui se propage en sens inverse de l'énergie. Ces deux procédés sont équivalents, puisque l'on se trouve par hypothèse à grande distance de la sphère.

Avec les notations de Stratton, l'énergie renvoyée vers la source s'écrit :

$$S_R(\pi) = \frac{\lambda^2}{2\pi} \left| \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n (n + 1/2)(a_n^s - b_n^s) \right|^2$$

et avec les notations de Mie :

$$S_R(\theta) = \frac{\lambda^2}{4\pi^2} \left| \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{2} \{ n(n+1)(A_n + P_n) \} \right|^2 .$$

Nous indiquerons cette dernière expression, car la plupart des tables de coefficients de diffraction publiées à ce jour ont été déterminées selon la théorie originale de Mie.

Du point de vue pratique, la section efficace radar représente l'intensité des échos reçus par un radar dirigé vers un obstacle, quand la distance et les caractéristiques de l'appareil sont fixées. En optique, elle représente l'illumination apparente d'un obstacle, éclairé par un projecteur et examiné à partir d'un point situé au voisinage de ce dernier (distance, puissance et longueur d'onde de la source étant constantes).

II) **Méthode de mesure.** — 1) **Dispositif expérimental.** — Les procédés classiques de mesure des sections efficaces radar [19, 25] sont inapplicables dans les conditions où nous travaillons ; c'est pourquoi nous avons mis au point la méthode suivante : la sphère à étudier, disposée en avant du cornet émetteur, est suspendue à une crémaillère mobile d'avant en arrière, dans la direction de propagation. Un cornet récepteur, situé immédiatement en dessous du cornet émetteur, capte l'énergie renvoyée en direction de la source et la dirige vers la tête détectrice (fig. 9).

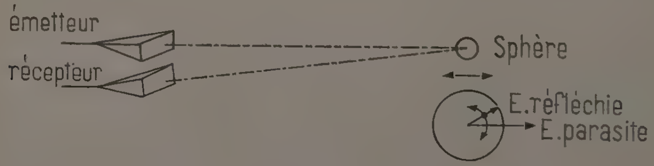


Fig. 9. — Dispositif expérimental.

Ce dispositif est monté sur les bancs d'optique figure 1 (chap. Ier). La crémaillère est fixée à un portique supporté par la base de l'appareillage. Elle est entraînée par un petit moteur à rotation très lente et réversible, qui permet de déplacer la sphère étudiée sans lui communiquer de balancement.

2) **Principe.** — L'énergie parvient au récepteur par deux processus :

1° Une fraction, celle que nous désirons déterminer, est renvoyée vers la source par la sphère considérée.

2° Le reste provient du couplage direct, entre cornets, des réflexions parasites, etc...

Pour déterminer la grandeur de la réflexion due à la sphère, nous la déplaçons, d'avant en arrière, de quantités égales à environ une longueur d'onde, et nous enregistrons l'intensité reçue par le détecteur en fonction du déplacement. Ce mouvement laisse inchangée l'énergie parasite, dont nous prenons la phase comme référence. La phase de la portion réfléchie sur la sphère varie de 2π quand la distance croît de $\lambda/2$, mais on peut admettre que son intensité reste invariable, car le déplacement est faible par rapport à la distance sphère-cornets. L'intensité reçue, somme géométrique des deux portions considérées ci-dessus, présente des extrema qu'il suffit d'enregistrer pour en déduire l'énergie réfléchie par la sphère.

Ce procédé suppose que l'énergie reçue est inférieure à l'énergie parasite. On maintient leur différence à une valeur assez forte, pour éviter les non-linéarités qui sont dues au souffle de l'appareil. Pour cela on dispose, si besoin est, dans le champ des cornets, des réflecteurs additionnels convenables.

3) **Justification de notre méthode.** — Elle est sujette à diverses critiques :

1° La distance entre cornets et sphère est inférieure au minimum $R = 2(D_1 + D_2)^2/\lambda$, postulé par Mentzer [25] (D_1, ouverture maximum de l'antenne ; D_2, dimension maximum de l'obstacle ; λ, longueur d'onde).

2° L'énergie reçue par le cornet récepteur n'est pas dirigée exactement en sens inverse de la direction d'émission.

3° Ce procédé ne fournit que des valeurs relatives de l'énergie.

Nous réfutons en bloc les deux premières objections, en constatant le bon accord des résultats fournis par notre appareil avec ceux que prévoit la théorie de Mie pour des sphères parfaitement réfléchissantes. Quant à la troisième, nous verrons qu'il est possible d'étalonner l'appareil et d'obtenir ainsi des résultats en valeurs absolues.

Notons qu'il existe une méthode due à King [20] qui permet les déterminations directement en valeurs absolues. Elle n'est pas applicable dans notre cas, car elle suppose l'élimination totale de l'énergie parasite. Les résultats qu'elle a fournis ne sont pas plus précis que les nôtres (§ 3).

III) **Étude des sphères parfaitement réfléchissantes. — 1) Résultats.** — Nous avons utilisé une série de billes d'acier pour roulements de diamètres compris entre 2 et 18 mm. Leur sphéricité peut être considérée comme parfaite, l'écart entre les divers diamètres d'une même bille n'atteignant pas le micron, soit $\lambda/10\,000$. Elles sont collées avec

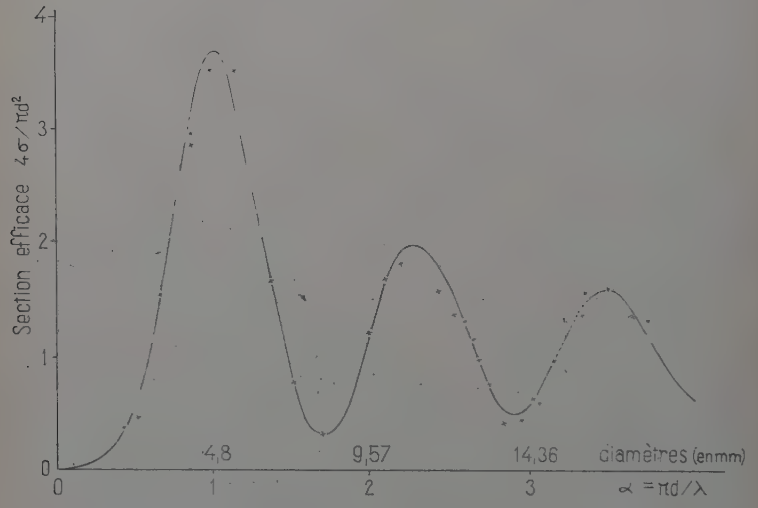


Fig. 10. — Energie réfléchie par des sphères métalliques (courbe théorique et points expérimentaux).

une trace de collodion à un fil attaché à la crémaillère. Nous avons vérifié que le fil seul, portant des traces de collodion trois ou quatre fois supérieures à celle qu'on utilise pour la fixation n'introduit aucune perturbation. Pour plus de sécurité, nous avons recommencé plusieurs fois chaque détermination avec des billes différentes, de même diamètre, ce qui a permis de constater que le mode de suspension n'intervient pas dans les résultats.

Le calcul de la section efficace s'effectue comme suit : soient M et m les valeurs respectives d'un maximum et d'un minimum enregistrés, qui sont proportionnelles aux intensités du champ. Le détecteur étant quadratique, les amplitudes correspondantes sont $\sqrt{M}$ et $\sqrt{m}$. La diffé-

rence $\sqrt{M} - \sqrt{m}$ représente le double de l'amplitude réfléchie par la sphère et $(\sqrt{M} - \sqrt{m})^2$ la section efficace en unités arbitraires.

Nous avons tracé (fig. 10) la courbe théorique du rapport section efficace/section géométrique, d'après les tables de J. S. Hey et al. [13], puis nous avons indiqué sur la même figure nos résultats expérimentaux. On porte, en abscisses, les valeurs des diamètres, ainsi que les paramètres α correspondants. Les ordonnées s'obtiennent en multipliant nos valeurs expérimentales en unités arbitraires par un coefficient constant choisi de manière à obtenir le meilleur accord moyen avec la courbe théorique.

La concordance est bonne, les seules divergences sensibles se manifestent au voisinage des premier et second maxima. Notre méthode fournit donc des résultats corrects et peut se transformer en un procédé de mesure absolue, au prix d'un étalonnage préalable.

2) **Remarque.** — Notons que quelques mesures de sections efficaces radar ont déjà été publiées. Laissant de côté les résultats obtenus au radar qui sont fort imprécis, nous citerons le travail de Aden [1] qui emploie la méthode de King et celui de Hey et al. [13] qui mesurent directement l'énergie réfléchie par une sphère mobile et éliminent les réflexions parasites par emploi de l'effet Doppler. La première méthode, comme la nôtre, arrive à une bonne concordance générale avec la courbe théorique, et présente des écarts du même ordre au voisinage des maxima. La seconde semble arriver à un meilleur accord, autant du moins que permet d'en juger la courbe des sections efficaces. Soulignons toutefois que ces deux auteurs ont travaillé à des longueurs d'onde plus grandes (Aden à 16 cm, Hey à 3 cm) en utilisant des appareils encombrants et un luxe de moyens techniques.

IV) **Étude de sphères diélectriques.** — 1) **Cas de diélectrique sans perte.** — Nous avons appliqué la méthode précédente à l'étude de la section efficace radar de sphères formées d'un diélectrique parfait, l'indice aussi voisin que possible de 1,33 (indice de l'eau dans le visible). Ce choix lie notre problème aux questions de transparence de l'atmosphère pour les radiations lumineuses et nous permet d'utiliser les nombreux calculs effectués par les opticiens à cette occasion.

a) Préparation des sphères. — Les tables de Von Hippel [14] indiquent que les corps les mieux adaptés à cette étude sont le téflon, la paraffine et la cire d'abeille. Le premier a été éliminé par suite de son prix trop élevé, la paraffine est difficile à couler, la cire a une constante de pertes assez forte. Nous avons utilisé un mélange commercial de paraffine et de cire : la cytoparaffine.

Il est impossible de mouler les sphères par suite du retrait que subit

la matière à la solidification. Nous avons décidé de les tailler à partir de gros blocs qu'on peut obtenir homogènes et sans bulle en utilisant le phénomène de trempe. Pour cela, on verse la cytoparaffine liquide dans des boîtes de carton mince flottant sur de l'eau à 0°. Le retrait s'effectue sur toutes les faces de la boîte, surtout en leurs centres et les bords fournissent une matière utilisable [6, 22].

Les sphères sont taillées au couteau de 1/2 mm en 1/2 mm, au fur et à mesure de l'enregistrement. Ce procédé est commode et assez rapide. En opérant soigneusement, on arrive à des erreurs de forme, sur le diamètre, inférieures à 2/10 mm par rapport à la sphère théorique.

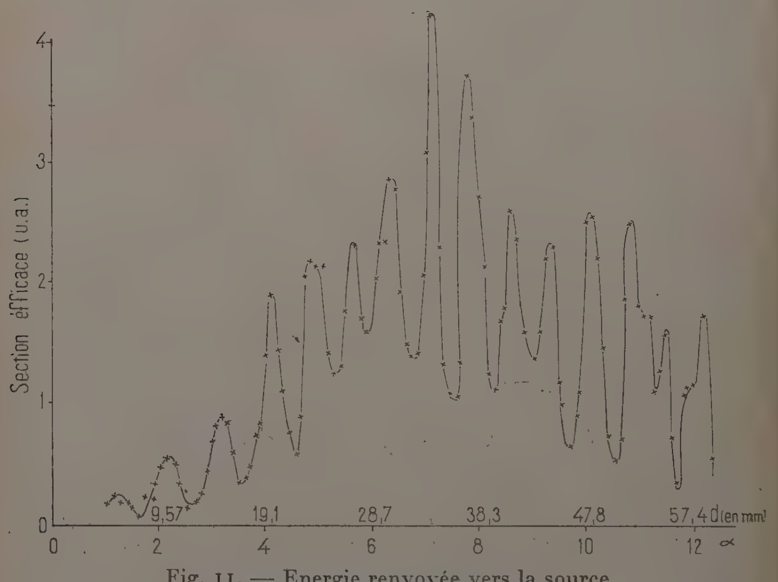


Fig. 11. — Energie renvoyée vers la source par des sphères de cytoparaffine ; $n = 1{,}5$.

b) Résultats. — Chaque série de mesures a porté sur une centaine de sphères de diamètres échelonnés entre 60 et 4 mm.

La figure 11 représente la courbe obtenue lors de l'une série de mesures. On a porté, en abscisses, le diamètre et le paramètre α, en ordonnées, le rapport section efficace/section géométrique, en unités arbitraires.

L'allure moyenne est la même que dans le cas des sphères parfaitement réfléchissantes, mais on remarque la présence de nombreuses indentations profondes et sensiblement équidistantes.

L'expérience a été répétée plusieurs fois, sur des séries différentes de sphères, afin de vérifier que les phénomènes observés ne sont pas dus

aux irrégularités de surfaçage. Dans tous les cas, les indentations se sont reproduites pour les mêmes valeurs des diamètres, seules leurs amplitudes varient quelque peu.

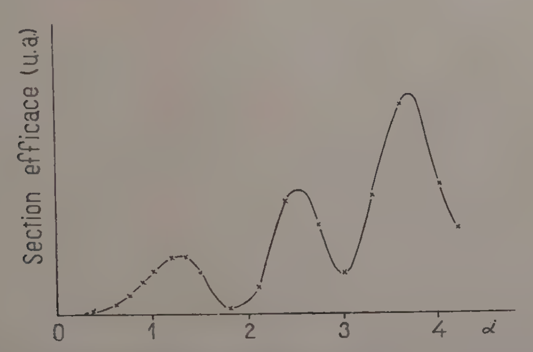


Fig. 12. — Sections efficaces de sphères d'indice 1,33 (d'après calcul).

c) PRÉVISIONS DE LA THÉORIE DE MIE. — Nous avons calculé, selon la théorie de Mie, la section efficace radar de sphères d'indices 1,33, pour lesquelles les coefficients de diffraction sont connus à intervalles serrés jusque pour $\alpha = 4{,}2$ [15].

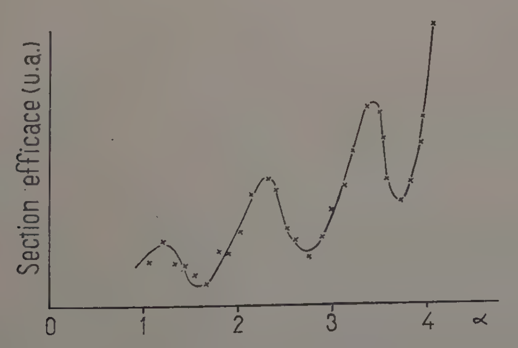


Fig. 13. — Sections efficaces expérimentales de sphères de cytoparaffine ; $n = 1{,}5$.

La figure 12 représente le résultat obtenu, et nous avons tracé, pour comparaison, avec la même échelle pour les abscisses, les premières indentations de la courbe expérimentale de la cytoparaffine (fig. 13). L'analogie est frappante, il s'agit bien du même phénomène.

d) Interprétation. — Pour interpréter cette structure, nous avons tracé (fig. 14) les amplitudes et les phases des trois premiers coefficients de diffraction $\mathfrak{a}_n$ et $\mathfrak{p}_n$ qui représentent les excitations des modes électriques et magnétiques correspondants. On constate que chaque mode

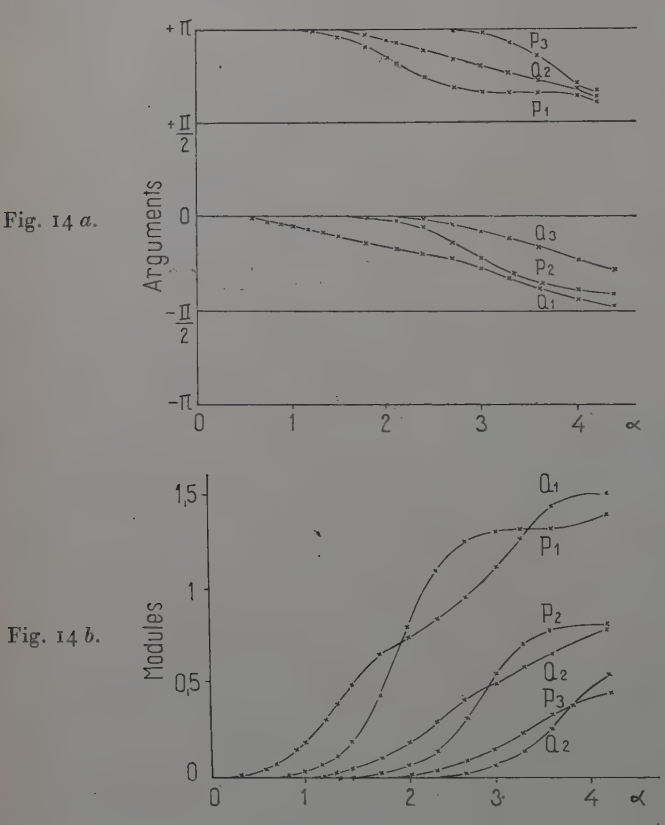


Fig. 14. — Coefficients de Mie $\mathfrak{a}_n$ et $\mathfrak{p}_n$; $n = 1{,}33$.

présente une série de résonances : maxima d'amplitudes et variation rapide de phase.

La section efficace est la somme des amplitudes des modes partiels affectés de coefficients dépendant de leur rang. Les indentations sont donc dues aux résonances des divers types de champs électriques et magnétiques qui sont excités simultanément par l'onde incidente.

Remarquons qu'il ne s'agit pas ici des « modes naturels d'oscillation » prévus par la théorie de Debye et qui correspondent à une structure de champ interne pouvant subsister sans excitation extérieure. Ceux-ci ne

sont pas amortis dans le cas du diélectrique parfait, donc ne rayonnent pas [34]. Pour préciser ce point, nous avons vérifié que les équations de Debye :

Type magnétique :

$$\frac{[N\rho j_n(N\rho)]'}{\mu_1 j_n(N\rho)} = \frac{[\rho h_n^{(1)}(\rho)]'}{\mu_2 h_n^{(1)}(\rho)}$$

Type électrique :

$$\frac{[N\rho j_n(N\rho)]'}{N^2 j_n(N\rho)} = \frac{\mu_2}{\mu_1} \frac{[\rho h_n^{(1)}(\rho)]'}{h_n^{(1)}(\rho)}$$

ne possèdent pas de racine au voisinage des premiers extrema des coefficients $\mathbf{a}_1$ et $\mathbf{p}_1$.

Nous avons cherché à déterminer s'il existe une relation simple entre l'intervalle des indentations et l'indice. Si l'on considère la réflexion sur une lame à faces parallèles, les extrema sont séparés par une variation d'épaisseur $\delta e = \lambda/2n$, ou en posant $\alpha = 2\pi a/\lambda$, il vient : $\delta\alpha = \pi/2n$.

Pour l'eau, on trouve ainsi $\delta\alpha = 1{,}18$, la courbe théorique donne $\delta\alpha = 1{,}2$. Pour la cytoparaffine d'indice $n = 1{,}5$, $\delta\alpha = 1{,}05$, la courbe donne 1,10. Nous pensons toutefois qu'il n'y a là qu'une coïncidence assez curieuse, car l'intervalle $\delta\alpha$ varie quelque peu avec α. D'autre part, la structure complexe de la courbe ne saurait s'expliquer par un schéma aussi grossier que celui de la lame à faces parallèles.

Il convient de remarquer la commodité de notre procédé qui permet de tracer une courbe étendue en quelques jours et même, au prix de quelques modifications, d'étudier de grosses sphères (jusque vers $\alpha = 100$ ou 150). Un tel travail nécessiterait des mois de calcul sur machine électronique si on utilisait la détermination directe par la théorie de Mie [12].

2) **Étude des sphères absorbantes.** — Nous avons déterminé le rapport section efficace/section géométrique pour des sphères absorbantes en fonction du paramètre α. La matière utilisée est un mélange homogène de cytoparaffine et d'oxyde Fe_2O_3. La préparation des sphères et le processus de mesure sont identiques à ceux utilisés pour les diélectriques parfaits.

Les figures 15 et 16 représentent les résultats pour des échantillons de caractéristiques respectives : $\varepsilon = 4 - j\,0{,}08$ et $\varepsilon = 4{,}4 - j\,0{,}12$. Ces grandeurs ont été déterminées par la méthode du guide court-circuité, négligeant l'action des termes magnétiques et ne sont données qu'à titre approximatif.

Il semble qu'on puisse déduire des quatre courbes (fig. 10, 11, 15 et 16) les lois suivantes :

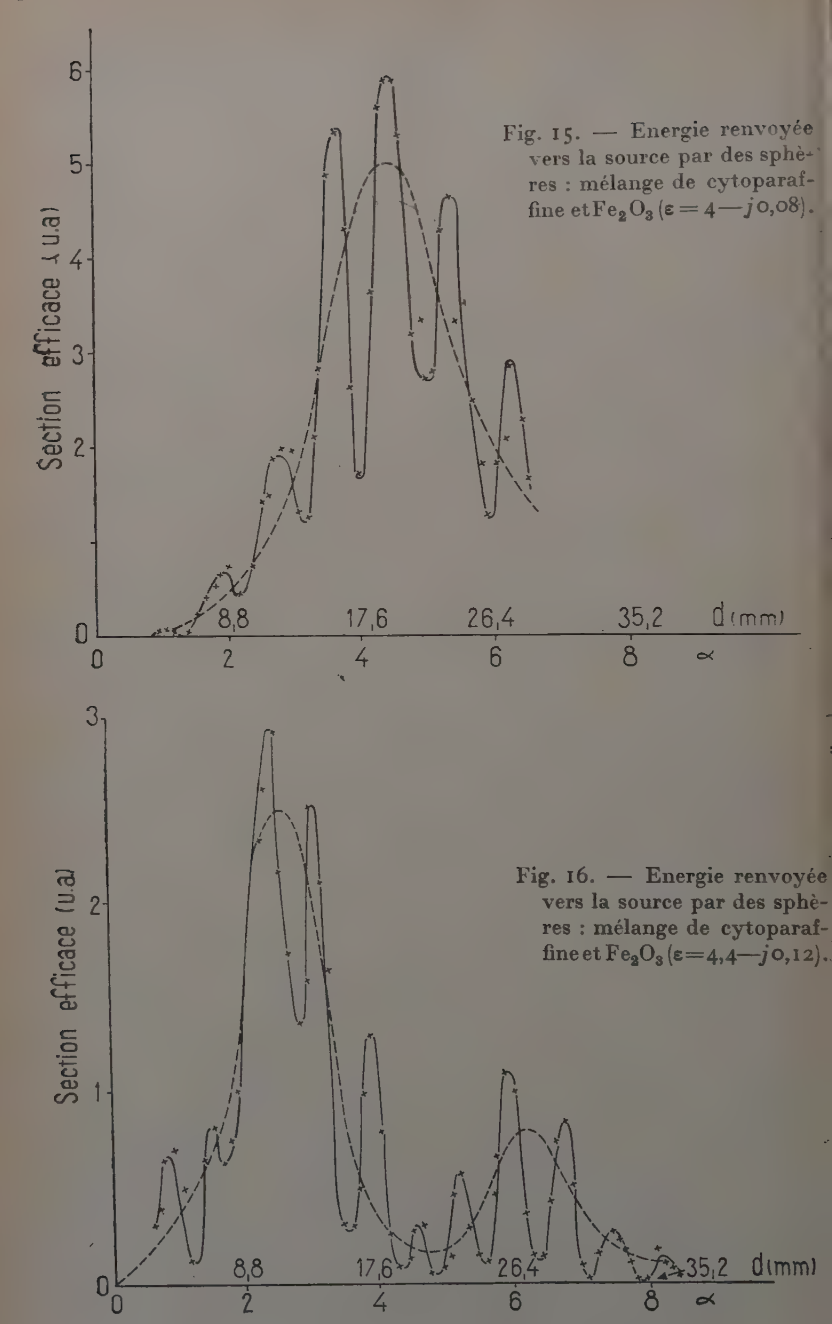


Fig. 15. — Energie renvoyée vers la source par des sphères : mélange de cytoparaffine et Fe_2O_3 ($\varepsilon = 4 - j\,0{,}08$).

Fig. 16. — Energie renvoyée vers la source par des sphères : mélange de cytoparaffine et Fe_2O_3 ($\varepsilon = 4{,}4 - j\,0{,}12$).

La courbe moyenne a toujours la même allure, mais se contracte suivant l'axe des α lorsque l'indice croît.

Le rapport des amplitudes des indentations et de la courbe moyenne décroît lorsque l'absorption croît. A la limite : sphères parfaitement réfléchissantes, les indentations ont disparu.

Ces deux constatations semblent lier le phénomène au comportement des ondes à l'intérieur de la sphère et corroborer en quelque sorte le modèle optique du type « lame à faces parallèles ».

Il serait intéressant de développer l'étude de ce phénomène. Il faudrait pour cela réaliser des sphères mieux surfacées que celles que nous avons utilisées, de manière à préciser la forme de la courbe expérimentale.

CHAPITRE V

Interaction de deux sphères voisines placées dans un champ électromagnétique.

La théorie de Trinks (chap. II) détermine les phénomènes d'interaction entre deux sphères voisines, de nature quelconque, lorsque le diamètre est petit devant la longueur d'onde. Elle s'applique à la propagation d'ondes centimétriques dans la pluie, les brouillards, d'ondes lumineuses dans les solutions colloïdales. Par contre, elle ne permet pas de traiter, par exemple, de questions telles que la propagation de la lumière dans les nuages, dont les particules ont un diamètre assez grand devant la longueur d'onde. Nous avons essayé d'étendre expérimentalement les résultats théoriques de Trinks, au cas où l'on s'écarte de la diffusion Rayleigh.

I) **Définitions.** — 1) **Paramètre d'interaction.** — Le choix du paramètre d'interaction est largement arbitraire, il nous a semblé commode de considérer la section efficace radar. Les deux sphères étant placées à une même distance du système cornet émetteur, cornet récepteur, et symétriquement par rapport au plan de leurs axes, nous appellerons « paramètre d'interaction » le rapport $|\vec{E}|/|(\vec{e'} + \vec{e''})|$ de l'énergie $\vec{E}$ renvoyée vers la source par l'ensemble des deux sphères, à la somme $\vec{e'} + \vec{e''}$ des énergies réfléchies par chacune d'elles.

2) **Positions principales.** — Le système de sphères possède un axe diamétral Δ qui peut prendre une infinité de positions par rapport au trièdre constitué par les trois vecteurs $\vec{E}$, $\vec{H}$, $\vec{c}$ définissant le champ

incident. Nous avons étudié les trois positions particulières (principales) pour lesquelles Δ est parallèle à l'un des vecteurs de base du trièdre $(\vec{E}, \vec{H}, \vec{c})$.

Pour les deux premières, $\Delta // \vec{E}$ ou $\vec{H}$, nous avons mesuré, en fonction de l'écart entre sphères, le paramètre d'interaction que nous venons de définir. Pour le troisième, $\Delta // \vec{c}$, nous avons cherché, à partir de quel écart l'interaction peut être considérée comme négligeable.

II) **Méthode expérimentale. — 1) Δ parallèle à $\vec{E}$ ou $\vec{H}$.** — Le dispositif et la méthode de mesure sont identiques à celles du chapitre IV

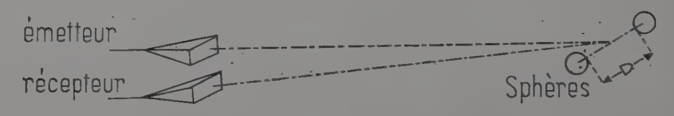


Fig. 17. — Dispositif expérimental.

(fig. 17). Les fils de suspension des sphères coulissent sur une tige portée par la crémaillère mobile.

On détermine l'énergie $\vec{E}$ renvoyée par l'ensemble des deux sphères, puis les énergies $\vec{e}'$ et $\vec{e}''$ renvoyées par chacune d'elles et l'on fait le rapport. Il faut, pour obtenir un résultat correct, que les ondes réfléchies par chacune des sphères aient même intensité et arrivent en phase sur le détecteur. On satisfait à la première condition en déplaçant les fils le long de la tige sans modifier leur écartement, à la seconde, en tournant l'axe de la tige autour d'une verticale passant par son centre.

Le réglage est effectué lorsque $\vec{e}' = \vec{e}''$ et que $\vec{E}$ est maximum. En fait, chacune des opérations réagit sur l'autre et l'obtention d'un point expérimental est extrêmement délicate et souvent demande plusieurs heures.

2) **Δ parallèle à $\vec{c}$.** — L'expérience consiste à laisser fixe la sphère la plus voisine des cornets et à déplacer la seconde à partir du contact en enregistrant l'énergie renvoyée vers la source (fig. 18). La courbe



Fig. 18. — Dispositif expérimental.

Δ // E⃗   Δ // H⃗

d = 4 cm   d 4 cm

d 3 cm   d 3 cm

d 2 cm   d 2 cm

D (cm)   (cm)

(Δ // E⃗)   (Δ // H⃗)

Courbes d'interaction de deux sphères { Acier, Teflon }

Fig. 19.

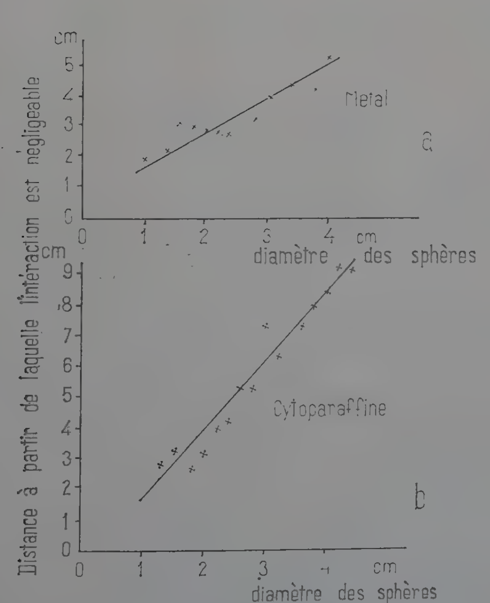


Fig. 20. — Intensité renvoyée en sens inverse de la propagation par 2 sphères voisines.

obtenue, d'abord irrégulière, se transforme en une sinusoïde. A ce moment, on admet que l'interaction a pris fin. La mesure est plus facile et plus rapide que la précédente, mais moins précise.

III) **Résultats expérimentaux dans le cas de sphères parfaitement réfléchissantes.** — 1) **Δ parallèle à $\vec{E}$ ou $\vec{H}$.** — Nous avons déterminé le paramètre d'interaction pour trois séries de sphères d'acier de diamètres 2, 3 et 4 cm. La figure 19 représente les cas $\Delta // \vec{E}$ et $\Delta // \vec{H}$. Les courbes ont l'aspect de sinusoïdes à amortissement faible.

2) **Δ parallèle à $\vec{c}$.** — Nous avons tracé la droite représentant la moyenne des mesures de distance maximum d'interaction. La courbe réelle oscille probablement autour de cette moyenne (fig. 20 *a*). Il serait vain de chercher à le préciser, étant donné l'indétermination inhérente au procédé de mesure.

IV) **Comparaison avec la théorie de Trinks.** — Dans le cas de sphères conductrices, de rayons très petits devant la longueur d'onde, la théorie de Trinks conduit aux conclusions suivantes :

1) **Si Δ est parallèle à $\vec{H}$.** — Le champ diffracté par une sphère unique et calculé d'après la théorie de Mie est multiplié par le facteur $1/D$ avec :

$$|D|^2 = 1 - 2\left(\frac{a}{R}\right)^3 \mathrm{a}' + \left(\frac{a}{R}\right)^6 |\mathrm{a}|^2,$$

a, rayon de la sphère, R, distance entre centres.

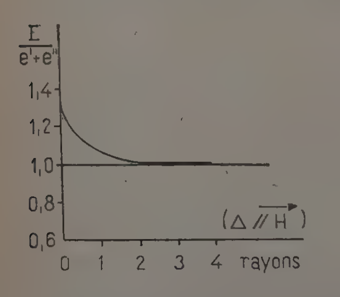


Fig. 21.

Interaction de 2 sphères réfléchissantes (d'après la théorie de Trinks).

Pour un corps parfaitement conducteur, $|\mathrm{a}| = \mathrm{a}' = 1$ [28].

Nous avons calculé sur ces données, la variation du rapport $(E/e' + e'')$, en fonction de l'écart entre sphères mesuré en rayons. La figure 21 montre que l'interaction, relativement forte au contact, décroît très vite et de façon monotone. Elle est déjà négligeable quand la distance entre sphères égale le diamètre.

2) **Si Δ est parallèle à $\vec{E}$.** — L'interaction est toujours nulle : rayonnement dipolaire pur.

3) **Si $\triangle$ est parallèle à $\vec{c}$.** — La loi d'interaction est la même que pour $\triangle // \vec{H}$.

Nos résultats expérimentaux présentent ainsi d'importantes divergences avec les prévisions théoriques. Ceci est lié à l'existence des termes dipolaires magnétiques et multipolaires électriques et magnétiques du rayonnement diffusé, ainsi qu'à l'accroissement du rapport énergie totale diffusée sur énergie incidente.

V) **Interprétation des résultats.** — 1) **$\triangle$ parallèle à $\vec{E}$ ou $\vec{H}$.** — On admet que les ondes incidentes sont planes, polarisées linéairement. Les sphères S_1 et S_2 (fig. 22) se comportent comme des sources synchrones, mais déphasées par rapport au champ incident $\vec{E}^i$. En O_2, centre de S_2, le champ $\vec{E}^s$, diffracté par S_1, s'ajoute à $\vec{E}^i$. Selon que $\vec{E}^s$ et $\vec{E}^i$ sont en phase ou en opposition de phase, le champ total $\vec{E}^t$ est supérieur ou inférieur à $\vec{E}^i$, et l'énergie diffusée par S_2 sera inférieure ou supérieure à l'énergie diffusée par la sphère isolée.

Soit l, la distance O_1O_2. Le déphasage que subit l'onde rayonnée par S_1 en arrivant sur S_2 est, si l'on admet que les sources sont ponctuelles, $\delta\varphi = 2\pi l/\lambda$. La distance qui rétablit un même extremum sera donc égale à λ. C'est ce que l'expérience confirme.

Cette explication qualitative n'est applicable, en toute rigueur, qu'à des sources ponctuelles, mais conduit à une prévision correcte des phénomènes. Dans le cas de la diffusion Rayleigh, si la distance entre sphères est très faible, l'onde émise par O_1 arrive en O_2 en phase avec le champ incident [18], d'où le renforcement au contact. Si la distance croît, l'intensité reçue par S_2 et provenant de O_1 décroît, en même temps que les effets du déphasage commencent à se faire sentir. C'est ce qui explique la décroissance rapide de l'interaction.

($\triangle // \vec{E}$ ou $\vec{H}$)

Fig. 22.
Interaction entre 2 sphères.

($\triangle // \vec{C}$)

Fig. 23.
Interaction entre 2 sphères.

2) **$\triangle$ parallèle à $\vec{c}$** (fig. 23). — En arrière de la sphère S_1, la concentration de lumière due à la diffraction tend à s'opposer à l'effet d'ombre géométrique [4]. La sphère S_2 est bientôt illuminée comme si S_1 n'existait pas. D'autre part, les diagrammes de Blumer [2] montrent

que l'énergie renvoyée vers la source par une sphère réfléchissante est petite. Ces deux considérations expliquent la faible distance minimum d'interaction.

VI) **Interaction de sphères diélectriques.** — La méthode d'étude est identique à la précédente. Les échantillons utilisés ont pour constante diélectrique : téflon 2,10, cytoparaffine 2,25.

1) $\triangle // \vec{E}$ ou $\vec{H}$. — Nous avons utilisé trois séries de sphères de téflon de diamètres 2, 3 et 4 cm, taillées au couteau avec une précision d'environ 2/10 mm. Les résultats (fig. 19) sont analogues à ceux obtenus pour les billes d'acier, avec un amortissement beaucoup plus rapide.

2) $\triangle // \vec{c}$ (fig. 20 *b*). — Nous utilisons une série de sphères de cytoparaffine, de diamètres compris entre 10 et 45 mm. Dans ce cas, la distance maximum d'interaction est bien supérieure à celle des billes d'acier. Elle reste néanmoins de l'ordre du double du diamètre, ce qui est conforme aux prévisions de la théorie de Mie.

VII) **Interprétation.** — 2) $\triangle // \vec{E}$ ou $\vec{H}$. — On peut admettre que l'énergie est transmise de S_1 à S_2 surtout par réflexion. Il est alors naturel qu'elle soit plus faible dans le cas des sphères métalliques. Ceci explique que l'interaction moyenne est moindre dans ce cas.

2) $\triangle // \vec{c}$. — L'énergie qui atteint S_2 a été diffractée ou réfractée par S_1. La présence de l'énergie réfractée se traduit sur les enregistrements par un changement de phase au passage par le foyer.

VIII) **Remarques sur des questions connexes.** — 1) **Changement de coloration des solutions colloïdales.** — Certaines solutions colloïdales, concentrées, changent de couleur quand on les étend, sans qu'il y ait modification des particules en suspension. La diffusion ne s'effectue donc pas de la même manière sur les particules lorsqu'elles sont éloignées ou rapprochées : il y a interaction électromagnétique à faible distance. Il ne semble pas que des progrès sensibles aient été effectués à ce sujet depuis l'étude fondamentale de Trinks [36]. Ce fait est dû à l'extrême délicatesse des expériences et aux difficultés d'interprétation des résultats.

Notre étude prouve que ces questions difficilement abordables par les méthodes optiques peuvent être résolues par des mesures systématiques d'interaction en ondes centimétriques.

2) **Étude des interactions entre antennes.** — Nous nous bornons à citer l'important travail de Storer et Sevick [33] qui ont appliqué la méthode

variationnelle de Levine et Schwinger [23], à la détermination de la section efficace radar de deux dipôles parallèles, en fonction de leur distance. Leurs mesures sont en accord avec la théorie et leurs résultats relatifs à $\Delta // \vec{H}$ sont analogues à ceux que nous avons obtenus (fig. 24), ce qui confirme nos observations.

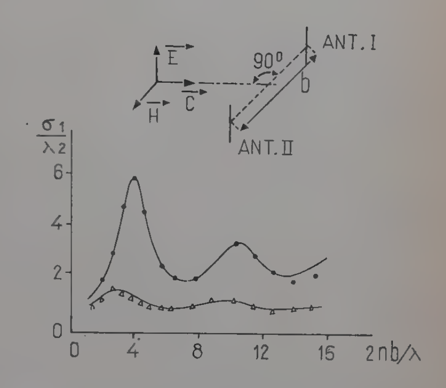


Fig. 24. — Interaction de deux antennes [d'après Storer (41)]. Remarquer la distance entre maxima ≠ λ.

IX) **Conclusion.** — *a*) On ne peut appliquer la règle de Trinks à un ensemble de deux sphères totalement réfléchissantes, l'interaction restant mesurable pour de grands écartements. Par contre, dans le cas d'une distribution de telles sphères réparties au hasard, elle peut redevenir exacte par compensation statistique due à la nature oscillatoire du paramètre d'interaction.

b) Cette règle est valable, comme nous l'avons montré, même dans le cas le plus défavorable de deux sphères d'indice 1,5. On peut donc l'appliquer en toute sécurité aux nuages et aux brouillards.

CHAPITRE VI

Phénomènes de diffraction produits au voisinage de l'axe par des corps conducteurs voisins des sphères.

Nous avons cherché si des détails de structure inférieurs à la longueur d'onde ont une influence sur le diagramme de diffraction au voisinage de l'axe. Pour le déterminer, nous comparons la sphère et les solides voisins.

Parmi l'infinité des formes possibles, nous avons sélectionné les

ellipsoïdes, les cylindres circulaires droits et, par la suite, diverses figures planes. Ce choix a été guidé par les possibilités de réalisation, ainsi que par le souci de se rapprocher de cas théoriquement calculables.

I) **Méthode expérimentale.** — Le dispositif est décrit au chapitre III (fig. 4, p. 284) ; on utilise le cornet récepteur *c*. Les réglages s'effectuent par tâtonnements.

Nous ne considérons que les positions principales des corps diffringents pour lesquelles un axe de symétrie est parallèle à l'un des vecteurs $\vec{E}$, $\vec{H}$, $\vec{c}$, définissant le champ incident. Dans une première série d'expériences, le chariot porte-sonde se déplace parallèlement à $\vec{H}$ (trajectoire I), dans une seconde, parallèlement à $\vec{E}$ (trajectoire II).

Sur les courbes, on porte, en abscisses, les déplacements linéaires de

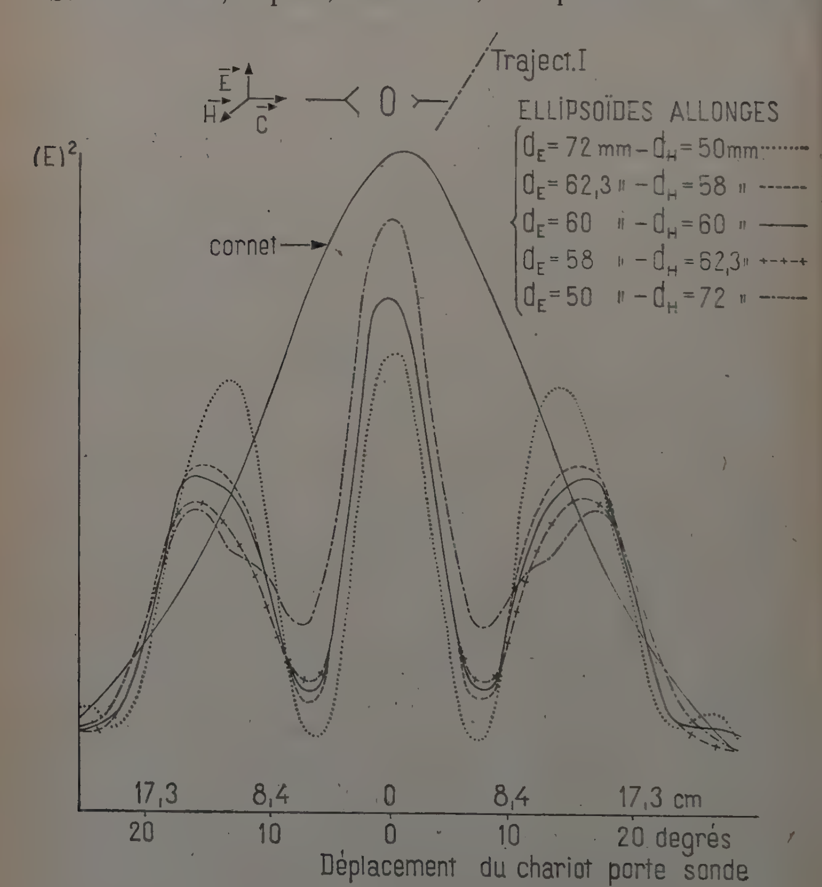


Fig. 25. — Répartition d'intensités.

la sonde et les angles θ correspondants (le zéro indiquant le passage par l'axe), en ordonnées, le carré du champ diffracté.

II) **Étude des ellipsoïdes.** — 1) **Réalisation.** — Nous avons taillé dans des blocs de plomb coulé, à l'aide d'un tour à bois, quatre ellipsoïdes de révolution. Pendant la taille, le travail est contrôlé et guidé à l'aide de gabarits tracés avec soin. Après dégrossissage à la gouge, le bloc est démonté du tour, terminé à la lime et douci au papier de verre. Le solide est ensuite cuivré par électrolyse et poli. La précision de taille est de l'ordre de 2 à 3/10 mm.

2) **Résultats des mesures.** — Les figures 25 et 26 représentent les diagrammes de diffraction de quatre ellipsoïdes dans le cas de la

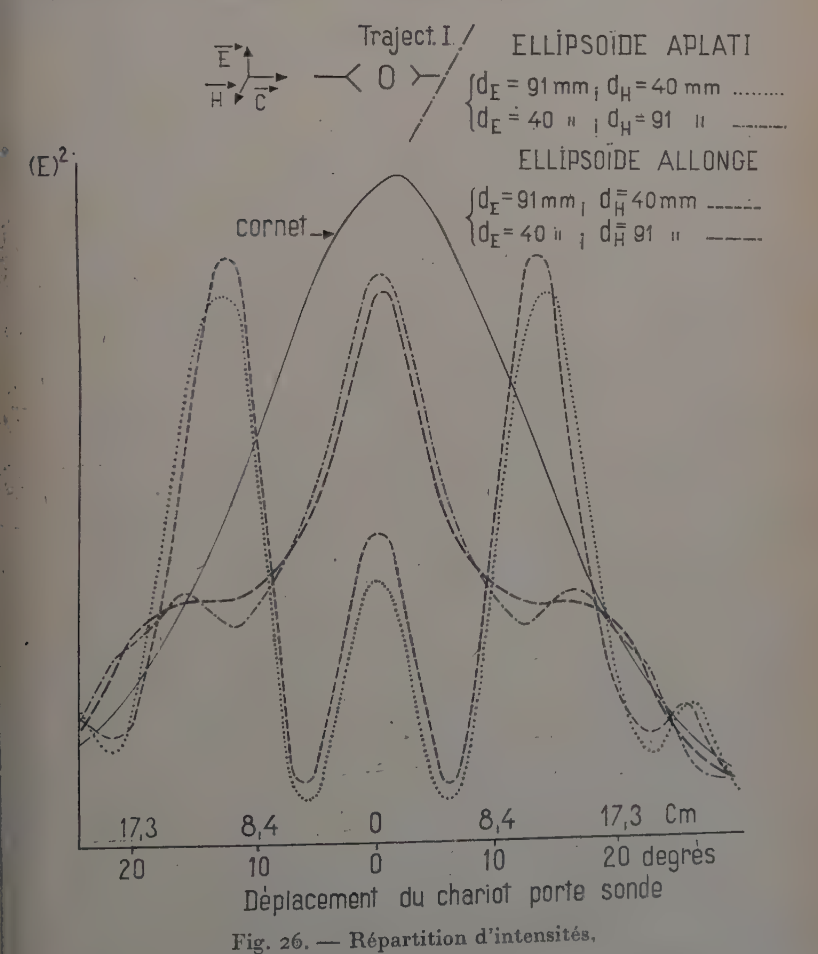


Fig. 26. — Répartition d'intensités.

trajectoire I. Leurs dimensions sont données sur les figures ; d_E et d_H indiquent les grandeurs des axes de l'ellipsoïde parallèlement à $\vec{E}$ et $\vec{H}$ respectivement. Les sections méridiennes, qui ont toutes même aire : 28,3 cm² environ, sont disposées dans le plan $\vec{E}$, $\vec{H}$. Les phénomènes étant analogues le long de la seconde trajectoire, nous ne les avons pas reproduits.

On constate que le diagramme se déforme très vite avec l'excentricité. Une variation de 2 mm sur l'axe est perceptible jusque sur le maximum central. D'autre part, l'effet de la polarisation (grand axe parallèle à $\vec{E}$ ou $\vec{H}$) est très marqué.

Notons la grande ressemblance entre les figures de diffraction de l'ellipsoïde allongé et de l'ellipsoïde aplati de mêmes axes 40 × 91 mm (fig. 26). Ceci montre l'influence prédominante de la section droite et nous suggère l'examen des phénomènes produits par les surfaces planes de même section.

III) **Ellipses** (fig. 27). — Les ellipses sont taillées dans une feuille d'aluminium d'épaisseur 1 mm. Comme le font prévoir les résultats

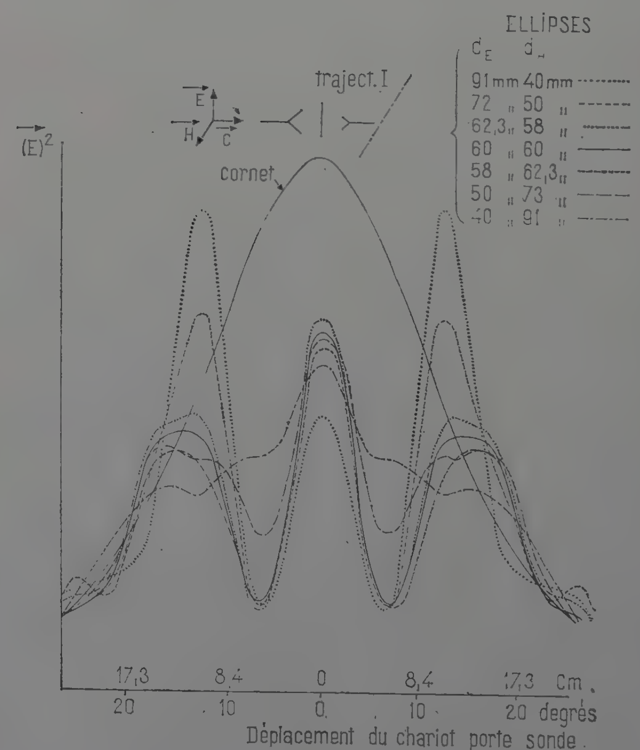


Fig. 27. — Répartition d'intensités

précédents, l'analogie entre les diagrammes de diffraction des ellipses et ceux des ellipsoïdes de mêmes axes est très marquée. Seule, l'intensité du maximum central est plus faible pour les ellipses. On observe des phénomènes semblables pour la trajectoire II.

IV) **Cylindres limites.** — Nous considérons des cylindres droits, circulaires, en laiton poli, de diamètre 4 cm et de hauteurs variables. L'axe occupe successivement les trois positions principales Les hauteurs sont indiquées sur les figures.

1) **Axe parallèle à** $\vec{c}$. — Les figures de diffraction sont à peu près insensibles à la hauteur du cylindre (fig. 28, traject. I). Néanmoins, quand la hauteur atteint 35 cm, la courbe se détache nettement, mais

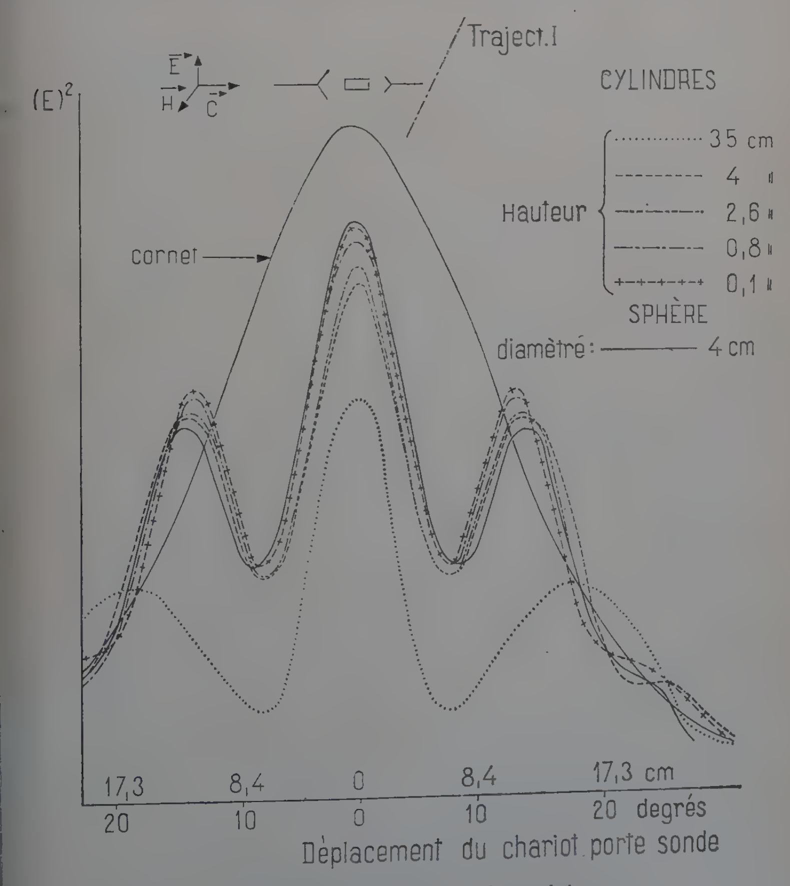


Fig. 28. — Répartition d'intensités.

les faces sont si rapprochées des cornets qu'on peut craindre des perturbations du champ incident. Sur la trajectoire II, les phénomènes sont analogues.

2) **Axe parallèle à $\vec{H}$.** — Les diagrammes varient beaucoup plus que dans le cas précédent lorsque la hauteur augmente (fig. 29), mais présentent encore une certaine ressemblance. On note, en particulier, la quasi-égalité de l'intensité du maximum central dans tous les cas, excepté pour le cylindre de longueur infinie.

3) **Axe parallèle à $\vec{E}$.** — Dans ce cas (fig. 30), les différences entre courbes prises selon les deux trajectoires sont très faibles. Par contre,

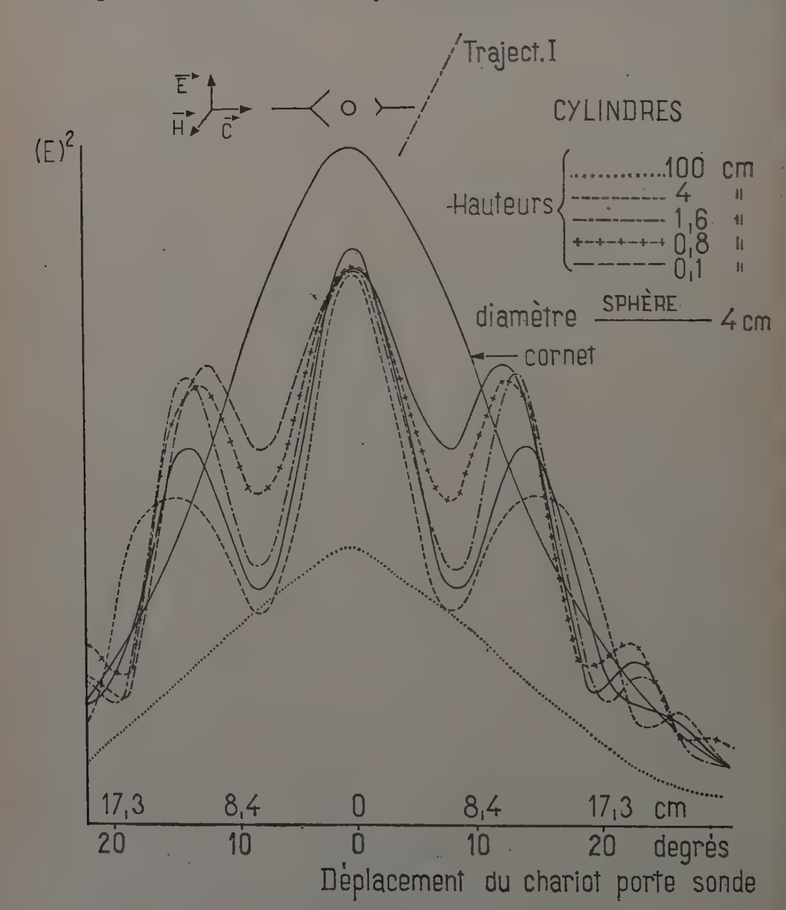


Fig. 29. — Répartition d'intensités.

l'influence des variations de hauteur est importante pour une même trajectoire. Nous avons tracé les diagrammes correspondant au cylindre de longueur 100 cm (infinie), ce qui permet de constater le bon accord avec les résultats de Kodis [21].

V) **Figures planes diverses.** — Tous les solides que nous avons considérés jusqu'à présent (le cylindre d'axe $// \vec{c}$ excepté) possèdent un axe d'ordre 2 parallèle à $\vec{c}$. Nous avons cherché quelle est l'influence, sur le diagramme de diffraction du disque, de déformations faisant apparaître, dans cette direction, un axe d'ordre supérieur à 2. Dans ce but, nous avons étudié des hexagones réguliers convexe et étoilé, un carré et un losange, ayant tous même surface : 28,3 cm² environ.

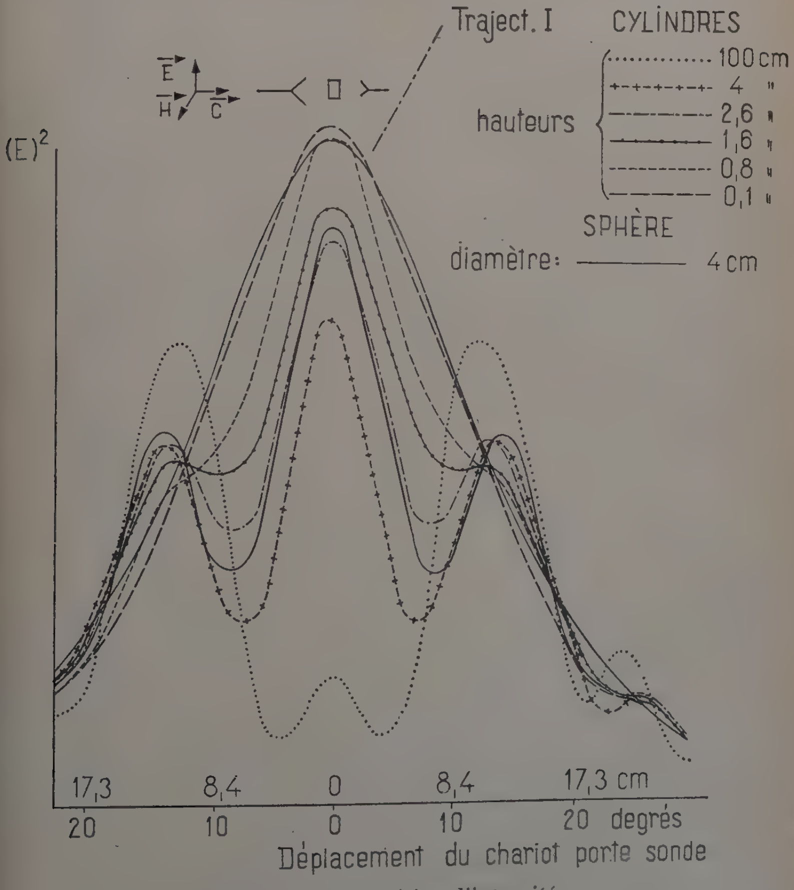


Fig. 30. — Répartition d'intensités.

Les phénomènes sont analogues sur les deux trajectoires (fig. 31, traject. I). Toutes les courbes sont pratiquement confondues au centre et ne commencent à se différencier, faiblement d'ailleurs, qu'à partir du second maximum.

VI) Conclusion de l'étude expérimentale. — Notre étude a mis en évidence les deux faits suivants :

a) Le diagramme de diffraction est fortement altéré si une déformation du corps diffringent fait apparaître un axe d'ordre 2 parallèle à $\vec{c}$, mais est peu modifié si l'axe obtenu est d'ordre supérieur.

Ainsi un allongement de 2 mm de l'axe de révolution d'un ellipsoïde ou de l'élément correspondant d'une ellipse produit un effet aussi mar-

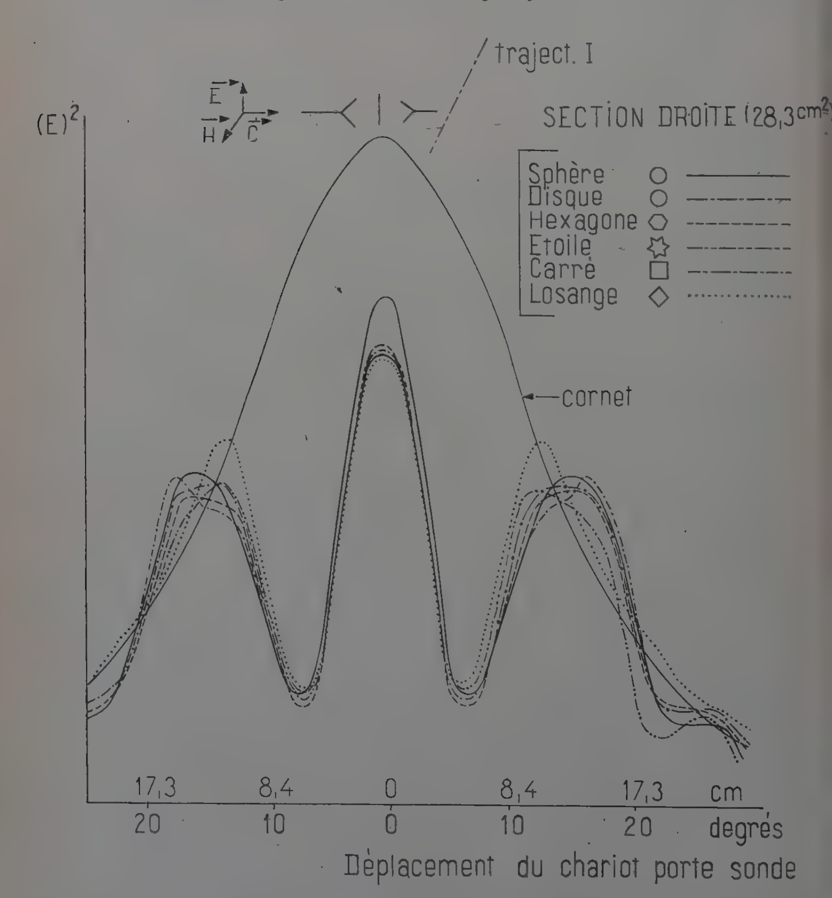


Fig. 31. — Répartition d'intensités.

qué que le passage du disque à l'hexagone étoilé dont les pointes ont une hauteur de 16 mm.

b) Une déformation d'un corps diffringent qui laisse invariable la section droite n'a qu'un effet négligeable sur la figure de diffraction. Si, la section droite variant, la dimension parallèle à $\vec{E}$ est maintenue constante, l'effet, quoique marqué, reste assez faible. Enfin, si la dimension parallèle à $\vec{E}$ varie, la modification du diagramme est importante.

VII) **Rappel des travaux théoriques.** — La théorie de la diffraction par les ellipsoïdes peut se formuler rigoureusement par le même procédé que pour les sphères. Möglich [29] l'a tenté dans le cas général, mais n'a pu surmonter les difficultés. Le cas des ellipsoïdes de révolution d'axe parallèle à $\vec{c}$ a été résolu [32, 35], ainsi que celui du disque mince circulaire [7].

Des solutions approchées, avec de très importantes restrictions, ont été obtenues pour les cylindres limités, en connexion avec la théorie de l'antenne [35, 17]. Le cas du cylindre indéfini est classique [21]. La diffraction par des ellipsoïdes petits devant la longueur d'onde a été décrite [10], ainsi que les phénomènes produits par des trous elliptiques [8].

Aucun de ces procédés ne peut s'appliquer à notre étude : les calculs rigoureux ne sont pas résolus dans notre cas et les hypothèses restrictives des méthodes approchées ne sont pas vérifiées. C'est pourquoi, nous nous contenterons d'une discussion approximative basée sur le principe d'Huyghens.

VIII) **Interprétation.** — En optique physique, le calcul de l'éclairement diffracté par une surface S, en un point P, s'effectue à l'aide des formules de Kottler [3] :

$$4\pi\vec{E}(P) = \frac{1}{ik}\oint_C \vec{\nabla}\psi(\vec{H}\,\vec{ds}) + \oint_C \psi[\vec{E}\wedge\vec{ds}] + \iint_S\left(\psi\frac{\partial\vec{E}}{\partial n} - \vec{E}\frac{\partial\psi}{\partial n}\right)dS$$

$$4\pi\vec{H}(P) = \frac{1}{ik}\oint_C \vec{\nabla}\psi(\vec{E}\,\vec{ds}) + \oint_C \psi[\vec{H}\wedge\vec{ds}] + \iint_S\left(\psi\frac{\partial\vec{H}}{\partial n} - \vec{H}\frac{\partial\psi}{\partial n}\right)dS$$

S est la surface considérée, limitée par le contour C (fig. 32).

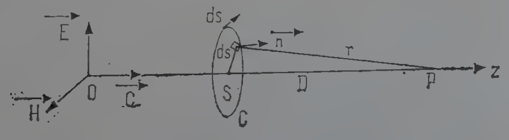


Fig. 32. — Application des formules de Kottler.

$\vec{E}$ et $\vec{H}$, les champs sources sur la surface S d'élément superficiel dS.
$\oint$ est prise dans le sens positif, le long du contour C d'élément dS.
$\vec{n}$ est la normale à la surface, orientée dans le sens de la lumière incidente.

$$\psi = e^{-ikr}/r, \qquad k = 2\pi/\lambda.$$

On remarque que l'application des formules de Kottler ne résout pas le problème, mais permet, connaissant $\vec{E}$ et $\vec{H}$ de déterminer le champ en un point P quelconque.

La méthode la plus commode est en général de résoudre le problème complémentaire de l'ouverture pour passer à l'écran, par le principe de Babinet. Si les ouvertures sont grandes devant la longueur d'onde, on peut appliquer les formules de Kottler, en admettant comme sources les champs incidents : c'est l'approximation de l'optique physique.

1) **Cas des cylindres.** — On admet que le champ est égal à zéro dans tous les points de l'ombre, au champ total (incident + réfléchi) dans la région éclairée. Si l'axe est parallèle à $\vec{c}$, le domaine d'intégration est constitué par la face éclairée du cylindre et ne dépend pas de l'épaisseur : ceci est conforme à notre résultat expérimental.

Dans les deux autres cas, l'application des formules de Kottler est difficile, car les dimensions sont de l'ordre de la longueur d'onde et les surfaces ne sont pas planes. Nous nous contenterons de remarquer que, lorsque Δ est parallèle à $\vec{H}$, la longueur parallèle à $\vec{E}$ (diamètre du cylindre) ne varie pas. L'expérience montre que la différence entre courbes est moindre que dans le second cas ($\Delta // \vec{E}$), ce qui fait conclure à une prédominance des termes dipolaires électriques induits par le champ incident.

2) **Ellipsoïdes et ellipses.** — Nous cherchons ce que prévoient les formules de Kottler pour le champ dans l'axe d'une ellipse normale à la direction de propagation. Nous admettons que l'on puisse prendre pour sources les champs incidents. Par raison de symétrie, les intégrales de contour disparaissent et il reste :

$$\vec{E}(P) = \frac{1}{4\pi} \iint_S \left(\psi \frac{\partial \vec{E}}{\partial n} - \vec{E} \frac{\partial \psi}{\partial n} \right) dS.$$

Nous admettons, de plus, que le point P (fig. 33) est assez éloigné de l'ellipse pour qu'on puisse négliger le grand axe devant D. Si l'on pose comme champ électrique incident :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{ik(ct-z)}$$

on trouve en tout point de l'ouverture :

$$\frac{\partial\psi}{\partial n} = \frac{\delta\psi}{\partial r} = -ik\frac{e^{-ikr}}{r}\,; \qquad \frac{\delta\vec{E}}{\partial n} = ik\vec{E}_0 e^{ikct}$$

d'où :

$$\vec{E}(P) \neq \frac{ik}{2\pi} e^{ikct} \iint_S \frac{e^{-ikr}}{r} \vec{E}_0 dS$$

la distance du point M courant de l'ellipse au point P est :

$$\sqrt{D^2 + \rho^2} \neq D + \frac{a^2}{D} \neq D$$

en négligeant le dernier terme, on trouve :

$$\vec{E}(P) = \frac{ik}{2\pi D} \vec{E}_0 S e^{ik(ct-D)}$$

$\vec{E}$ désignant la valeur moyenne du champ.

En conséquence, avec les hypothèses admises, l'intensité au point P est indépendante de la disposition du grand axe par rapport à $\vec{E}$, et n'est fonction que de l'aire de l'écran, ce qui est contraire à l'expérience.

Le résultat expérimental se comprend très bien si l'on considère que l'hypothèse sur les sources est inexacte et que le champ réel sur l'écran dépend de ses dimensions.

Ceci suggère que l'effet de l'excentricité sur l'éclairement en un point de l'axe Oz doit être d'autant moins marqué que l'ellipse est plus grande, puisqu'alors on se rapproche des conditions de validité de l'optique physique. L'appareillage actuel ne nous permet pas de vérifier ces conclusions.

Nous ne traiterons pas le cas des ellipsoïdes par suite de la difficulté d'application des formules. La similitude des résultats avec les ellipses s'explique par les considérations développées au sujet des cylindres.

3) **Figures planes diverses.** — Dans les cas étudiés, la symétrie est supérieure à celle des ellipses. Il en résulte que le champ moyen dans l'ouverture doit se rapprocher de celui du cercle, donc les intensités en un point de l'axe tendent à s'égaler, quels que soient par ailleurs les détails de la figure. C'est ce que confirme l'expérience.

IX) **Analogies optiques.** — L'ensemble de ces résultats expérimentaux montre que les détails de structure des objets diffringents n'apparaissent pas dans la bande centrale, mais dans les bandes latérales de diffraction. Des phénomènes analogues sont connus en optique. Citons, par exemple, les travaux d'Abbe relatifs à la formation de l'image microscopique [3].

Si l'on éclaire en lumière cohérente un réseau placé sur la platine

d'un microscope faiblement grossissant (fig. 33), on observe dans le plan focal de l'objectif une image centrale entourée de spectres symétriques. Si l'on admet tous ces spectres pour la formation de l'image définitive, on reconstitue le réseau correct. Si l'on n'en admet qu'un sur deux, on change l'aspect du réseau, enfin si l'on admet que l'image centrale on observe un fond continu.

Cette expérience, qui est l'analogue optique de la nôtre, confirme nos résultats ; l'information est contenue dans les spectres secondaires.

Peut-être faut-il voir une autre analogie avec les procédés de transmission radioélectriques par bandes latérales, l'onde porteuse étant supprimée.

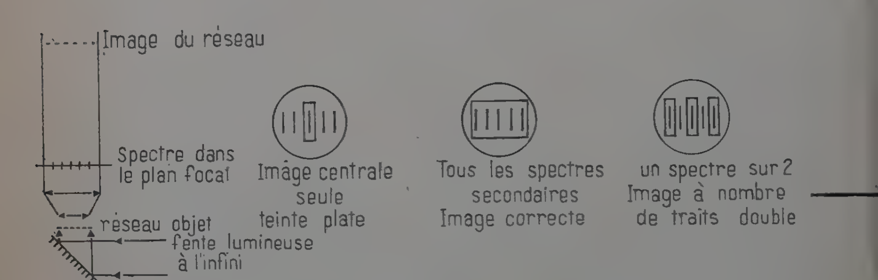


Fig. 33. — Expérience d'Abbe.

D'autre part, on peut remarquer que les écrans elliptiques possèdent des caractères communs avec les lames cristallines uniaxes, à faces parallèles, taillées parallèlement à l'axe. En particulier, si la radiation incidente est parallèle à l'un des axes de l'ellipse, la radiation diffractée selon Oz (fig. 33) est rectiligne, si la vibration incidente fait un angle avec les axes de l'ellipse, la vibration diffractée dans les mêmes conditions est elliptique. Dans la même analogie, les écrans carrés, polygonaux et circulaires se comportent comme des lames uniaxes taillées perpendiculairement à l'axe.

CONCLUSION

Dans ce travail, nous pensons avoir contribué à mettre en évidence l'intérêt que présente l'étude de l'optique des ondes hertziennes pour la solution des problèmes de diffraction de la lumière.

Les appareillages, maintenant classiques d'ondes centimétriques, permettent d'effectuer des mesures commodes de champ et de phase dans tout l'espace. Nous décrivons une réalisation simple présentant de nombreux détails originaux.

Nous avons mis en évidence l'existence d'une structure complexe de la courbe des sections efficaces radar des sphères diélectriques et nous l'avons interprétée sur la base de la théorie électromagnétique. Nous avons précisé dans quelles conditions les détails de la structure des corps diffringents petits devant la longueur d'onde ont une influence sur le diagramme de diffraction. Le rôle de la symétrie de la section droite a été élucidé.

Les interactions entre sphères ne sont calculables que dans le cas de la diffusion Rayleigh. Nous avons montré que lorsque le diamètre des sphères est égal à quelques longueurs d'onde, l'interaction s'annule moins vite que ne le prévoit la théorie de Trinks et nous avons déterminé dans quelles conditions il est légitime de la négliger.

Les mesures au voisinage immédiat des corps diffringents sont encore l'objet de controverses, l'action des sondes sur la répartition des champs étant inconnue. Nous avons prouvé que dans certains cas tout au moins, ces mesures sont possibles et donnent des résultats en accord avec la théorie rigoureuse.

Enfin, nous avons montré [26 *bis*] que la méthode de mesure en ondes centimétriques permet d'obtenir en quelques heures les diagrammes polaires de diffusion de sphères isolées pour lesquelles les mesures optiques sont difficiles et sujettes à caution et où les calculs nécessitent des mois de travail.

Nous voudrions, en terminant, insister sur le fait que le travail que nous venons de décrire ne constitue qu'un premier pas. De très riches champs d'investigation restent inexplorés, tels sont, parmi beaucoup d'autres, les effets des ondes polarisées circulaires, les phénomènes de diffraction produits par les corps anisotropes. Des études très étendues seront nécessaires pour les explorer.

BIBLIOGRAPHIE

(1) A. L. Aden. — *J. Appl. Phys.*, 1951, **22**, 601; *Amer. J. Phys.*; 1951, **19**, 163.

(2) H. Blumer. — *Z. f. Phys.*, 1925, **32**, 119; 1926, **38**, 304; 1926, **38**, 920.

(3) H. Bouasse et Z. Carrière. — *Diffraction*. Delagrave, Paris, 1923.

(4) L. Brillouin. — *J. Appl. Phys.*, 1949, **20**, 1110.

(5) G. Bruhat. — *Optique*. Masson, Paris, 1954, 230.

(6) Carazzi. — *Z. f. wiss. Mikr.*, 1909, **26**, 530.

(7) Carson Flammer. — *J. Appl. Phys.*, 1953, **24**, 1218; 1953, **24**, 1224.

(8) Chaang Huang, R. D. Kodis et H. Levine. — *J. Appl. Phys.*, 1955, **26**, 151.

(9) P. Debye. — *Ann. der Phys.*, 1909, **30**, n° 4, 57.

(10) R. Gans. — *Ann. der Phys.*, 1920, **62**, 331.

(11) B. Goldberg. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1953, **43**, 1221.

(12) R. O. Gumprecht et C. M. Sliepcevich. — *Tables of light scattering functions for spherical particles.* Univ. Michigan Press, 1951.
(13) J. S. Hey, G. S. Stewart, J. T. Pinson et P. E. V. Prince. — *Proc. Roy. Soc.*, 1956, **69**, 1038.
(14) A. von Hippel. — *Dielectric materials and applications.* Wiley, New York, 1954.
(15) H. Holl. — *Optik*, 1946, **1**, 213.
(16) H. C. Van de Hulst. — *Rech. Astr. Obs. Utrecht*, part I, 1946, **11**, part II, 1949, **11**.
(17) A. Hund. — *Short wave radiation phenomena.* McGraw Hill, New York, 1952.
(18) A. Kastler. — *La diffusion de la lumière par les milieux troubles.* Hermann, Paris, 1952.
(19) D. E. Kerr. — *Propagation of short radio waves.* McGraw Hill, New York, 1951.
(20) D. D. King. — *Tech. Rep.*, 50, Cruft Lab., Harvard Univ.
(21) R. D. Kodis. — *Tech. Rep.*, 105, Cruft Lab., Harvard Univ.
(22) M. Langeron. — *Précis de Microscopie.* Masson, Paris, 1942.
(23) H. Levine et J. Schwinger. — Dans *Theory of Electromagnetic waves.* Interscience Pub., New York, 1951.
(24) E. C. J. von Lommel. — *Münch. Abb.*, 1884, **15**, 233.
(25) J. R. Mentzer. — *Scattering and Diffraction of Radio waves.* Pergamon Press, London, 1955.
(26) J. Mevel. — *J. Phys. Rad.*, 1954, **15**, 109 A ; 1957, **18**, 45 A.
(26 *bis*) J. Mevel. — *A paraître* au *J. Phys. Rad.*
(27) W. E. K. Middleton. — *Vision through the atmosphere.* Univ. of Toronto Press, 1952.
(28) G. Mie. — *Ann. der Phys.*, 1908, **25**, n° 4, 377.
(29) F. Möglich. — *Ann. der Phys.*, 1927, **83**, 609.
(30) G. Oster. — *Chem. Rev.*, 1948, **43**, 319.
(31) R. B. Penndorf. — *Geophysical Res. Paper*, M. 45, 1956.
(32) F. V. Schultz. — *Report U. M. M. 42*, Univ. of Michigan, 1950.
(33) J. E. Storer et J. Sevick. — *J. Appl. Phys.*, 1954, **23**, 369.
(34) J. A. Stratton. — *Electromagnetic Theory.* McGraw Hill, New York, 1941.
(35) C. T. Tai. — *Trans. I. R. E.*, 1952, PGAP-1 ; *J. Appl. Phys.*, 1952, **23**, 909.
(36) W. Trinks. — *Ann. der Phys.*, 1934, **22**, 561.
(37) G. N. Watson. — *A treatise on the theory of Bessel functions.* Cambridge University Press, 1952.

Imprimé avec les *Annales de Physique*. *Le Gérant* : G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1960, 1er TRIMESTRE, N° D'ORDRE 3380, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 4056. — 3-1960.

LA FORME DES RAIES EN RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ET LA MESURE DIRECTE DES MOMENTS (1)

Par Jacques HERVÉ

CHAPITRE PREMIER

La forme de raie en résonance paramagnétique.

Objet et plan de la Thèse. — Notre but était d'étudier expérimentalement la forme des raies en résonance paramagnétique électronique et de comparer nos résultats de façon aussi directe que possible avec la théorie. Nous rappelons dans ce premier chapitre les principales théories de la forme de raie ; nous verrons que, plutôt que la forme analytique des courbes d'absorption, les théories prévoient les valeurs de leurs moments :

$$\overline{(f - f_0)^n} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \chi_2(f) \cdot (f - f_0)^n \cdot df}{\int_{-\infty}^{+\infty} \chi_2(f) \cdot df} \qquad (1)$$

ou bien les temps T_2 définis par :

$$T_2 = \frac{1}{2} \frac{\chi_2(f_0)}{\int_{-\infty}^{+\infty} \chi_2(f) \cdot df} \qquad (2)$$

où χ_2 = partie imaginaire (absorption) de la susceptibilité complexe $\chi = \chi_1 - i\chi_2$,

f = fréquence du champ radio-électrique,

f_0 = fréquence de résonance.

Pour comparer directement l'expérience et la théorie, il faut donc mesurer les moments et les T_2 des courbes d'absorption expérimentales.

(1) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences physiques et soutenue le 16 juin 1958 devant la Commission d'examen.

Nous exposerons (chap. II) le principe de deux méthodes originales réalisant cette mesure avec rapidité et précision. Nous décrirons ensuite la mise en œuvre de ces méthodes (chap. III) et les résultats obtenus (chap. IV) dans des cas divers de résonance électronique.

Origines de la forme de raie. — Rappelons les différents facteurs susceptibles d'influencer la forme de raie et l'ordre de grandeur de l'élargissement qu'ils produisent.

Facteurs limitant la durée de vie des états. — Ils produisent un élargissement qui, compté en pulsation, est égal à l'inverse de la durée de vie (principe d'Heisenberg). Ces facteurs sont :

L'émission spontanée. — Pour un spin *unique*, situé *dans le vide*, la durée de vie serait de l'ordre de 10^5 années. En fait l'émission est plus rapide :

a) à cause de l'effet de *cohérence* (Dicke, 1954 ; Fain, 1957) entre les différents spins ;

b) du fait que les spins sont situés, non dans le vide mais dans un *résonateur électromagnétique* (Purcell, 1946).

Quoi qu'il en soit la durée de vie reste supérieure à 10^{-6} sec (Blœmbergen et Pound, 1954).

L'émission induite par le champ de radiation thermique. — Même compte tenu du couplage au résonateur (l'effet de cohérence n'intervient plus ici), la durée de vie associée à ce phénomène est de l'ordre de 10^7 sec.

La relaxation spin-milieu. — Le couplage des spins au « milieu » tend à restaurer la distribution de Boltzmann lorsque celle-ci a été perturbée ; la constante de temps de ce retour à l'équilibre thermique est le temps de relaxation spin-milieu T_1. Le spin, grandeur purement vectorielle, n'est pas couplé directement aux mouvements du milieu. L'intermédiaire assurant le couplage peut être :

a) le couplage spin-orbite (Kronig, 1939 ; Van Vleck, 1940) ; ce mécanisme explique la relaxation dans les sels paramagnétiques (Bagguley et Griffiths, 1952 ; Eschenfelder et Weidner, 1953) ;

b) l'interaction dipolaire (Waller, 1932). Ce mécanisme peut être prépondérant dans les liquides ; on prévoit alors $T_1 = T_2$;

c) l'énergie d'échange (Blœmbergen et Wang, 1954). Cette théorie qui prévoit $T_1 = T_2$ est bien vérifiée dans le cas de substances présentant une forte interaction d'échange, par exemple les radicaux libres (Gabillard et Martin, 1954).

Pour les substances que nous étudierons (sels paramagnétiques et radicaux libres) T_1 est au maximum de l'ordre de 10^{-8} sec. Emission

spontanée et émission induite par le champ thermique ont donc une influence négligeable devant celle de la relaxation.

Interactions avec les particules voisines. — Ce sont :

— le couplage dipolaire magnétique avec les autres électrons ;
— le couplage d'échange avec les autres électrons ;
— le couplage avec les noyaux (interaction hyperfine).

Le calcul de la forme de raie nécessiterait la diagonalisation de l'hamiltonien total du système de spins ; or, cet hamiltonien est beaucoup trop compliqué pour se prêter à de tels calculs. Deux méthodes ont alors été suivies par les théoriciens :

Méthode des moments. — Il est possible, sans diagonalisation, de calculer les moments de la courbe d'absorption.

Second moment. — Pour une poudre on trouve :

$$\left.\begin{aligned}\overline{(f-f_0)^2} = 5{,}1\left(\frac{g^2\beta^2}{h}\right)^2 S(S+1)n^2 + \frac{1}{3}a_1^2 I^{(1)}(I^{(1)}+1) \\ + \frac{1}{3}a_2^2 I^{(2)}(I^{(2)}+1) + \ldots\end{aligned}\right\} \quad (3)$$

Le premier terme représente la contribution du couplage dipolaire avec les électrons (Van Vleck, 1948) ; n est le nombre de spins par centimètre cube.

Le second terme que nous avons calculé (Hervé, 1958) en généralisant un résultat de Van Wieringen (1955), est la contribution de l'interaction hyperfine ; on a supposé que chaque électron est couplé à plusieurs noyaux de spins $I^{(1)}$, $I^{(2)}$, ..., les constantes de couplage étant respectivement a_1, a_2, ... Le second moment est indépendant de l'interaction d'échange.

Quatrième moment. — 1er cas : l'interaction hyperfine est négligeable (Van Vleck, 1948). En l'absence d'échange :

$$\overline{(f-f_0)^4} \approx 3[\overline{(f-f_0)^2}]^2$$

ce qui montre que la raie est sensiblement gaussienne. Si l'échange est notable :

$$\overline{(f-f_0)^4} \gg 3[\overline{(f-f_0)^2}]^2$$

et la raie devient plus fine (rétrécissement d'échange).

2e cas : l'interaction hyperfine est prépondérante (Van Wieringen, 1955). Ici encore le quatrième moment est accru par l'échange ; les composantes de structure hyperfine se resserrent autour de la fréquence centrale.

Influence des mouvements. — Elle a été discutée par Blœmbergen, Purcell et Pound (1948). L'effet des mouvements est analogue à celui de l'échange : second moment inchangé mais largeur à mi-hauteur diminuée.

Méthode d'Anderson. — Anderson et Weiss (1953) ont introduit et justifié un modèle qui donne sur la forme de raie des indications plus précises que le simple calcul des moments. C'est le modèle de « modulation aléatoire de fréquence ». On suppose que chaque spin absorbe une fréquence f qui varie en fonction aléatoire du temps. L'*amplitude* de ces variations, caractérisée par une fréquence f_p, est commandée par le couplage dipolaire, la *rapidité* des variations, caractérisée par la fréquence f_e, est commandée par les mouvements (ou l'échange, assimilé ici à un mouvement). Anderson trouve pour la transformée de Fourier $G_2(\tau)$ de la courbe d'absorption :

$$G_2(\tau) = \exp\left[-\frac{f_p^2}{f_e}\tau\int_0^{f_e\tau} e^{-\frac{\pi}{4}x^2}.dx + \frac{2}{\pi}\frac{f_p^2}{f_e^2}\left(1 - e^{-\frac{\pi}{4}f_e^2\tau^2}\right)\right]. \quad (4)$$

De cette formule, on déduit les moments de la courbe d'absorption :

$$\left.\begin{aligned}\overline{(f-f_0)^2} &= f_p^2\\ \overline{(f-f_0)^4} &= 3f_p^4 + \frac{\pi}{2}f_p^2f_e^2\end{aligned}\right\} \quad (5)$$

expressions compatibles avec les formules de Van Vleck.

Cas limites : *a*) très faible échange $f_e \ll f_p$; la courbe d'absorption est gaussienne ;

b) très fort échange $f_e \gg f_p$: la courbe a sa partie centrale lorentzienne ; sa demi-largeur à mi-hauteur est $\frac{f_p^2}{f_e}$.

La théorie d'Anderson rend compte également de l'influence de l'échange sur la structure hyperfine. Elle prévoit que l'échange commence par rapprocher les différentes composantes de structure hyperfine puis, après fusion complète, rétrécit la raie unique.

Inhomogénie de l'aimant. — Dans nos expériences elle n'excédait pas 3 mgauss ; elle était négligeable puisque la raie étudiée la plus fine avait une largeur de 300 mg.

Anisotropie du facteur *g*. — Nous avons évité cette cause d'élargissement en employant des monocristaux chaque fois qu'elle pouvait intervenir.

La saturation avait une influence négligeable ; le facteur de saturation $\gamma^2H_1^2T_1T_2$ était de l'ordre de 10^{-3}.

Conclusions. — Forme de la courbe d'absorption prévue par la théorie. — Nos expériences porteront sur des radicaux libres et des sels paramagnétiques (chap. IV). Nous rencontrerons deux types de raie :

a) Des raies larges (sels paramagnétiques, radicaux libres dilués) pour lesquelles les interactions prépondérantes sont le couplage dipolaire et le couplage hyperfin ; la forme de raie sera donc donnée par les théories des pages 323-324.

b) Des raies a fort rétrécissement d'échange (radicaux libres concentrés). — Interactions avec les particules voisines et relaxation spin-milieu ont des effets du même ordre sur la forme de raie. La relaxation se fait ici par l'intermédiaire de l'énergie d'échange suivant le mécanisme de Blœmbergen et Wang (1954). Or, les théories des pages 323-324 tiennent compte du couplage d'échange, de sorte que l'influence de la relaxation s'y trouve incluse.

En définitive, ces théories permettent dans tous les cas de prévoir la forme de la courbe d'absorption.

Forme de la courbe de dispersion. — Les appareils sont en général sensibles, en même temps qu'à l'absorption, à la dispersion, c'est-à-dire à la partie réelle χ_1 de la susceptibilité complexe. La courbe d'absorption ayant été déterminée, on en déduira la courbe de dispersion au moyen des formules de Kramers (1927) et Kronig (1926) :

$$\left.\begin{aligned} \chi_1(f) &= \frac{2}{\pi}\int_0^{\infty} \frac{f'\chi_1(f')}{f'^2-f^2}\,df' \\ \chi_2(f) &= -\frac{2}{\pi} f\int_0^{\infty} \frac{\chi_2(f')}{f'^2-f^2}\,df' \end{aligned}\right\} \qquad (6)$$

Dans les applications (chap. II), nous utiliserons plutôt des formules intermédiaires du calcul de Kramers :

$$\chi_1(f) = \frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\chi_2(f')df'}{f'-f} \qquad (7)$$

$$\chi_2(f) = -\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\chi_1(f')df'}{f'-f} \qquad (8)$$

Les formules de Kramers ne sont valables que s'il n'y a pas saturation (Portis, 1953) ; nous avons vu que c'est toujours le cas dans nos expériences.

Vérification expérimentale des théories. — La vérification de la théorie de Van Vleck nécessite une mesure expérimentale des moments. Pour vérifier la théorie d'Anderson et mesurer ses paramètres f_p et f_e, il suffit en principe d'enregistrer la courbe d'absorption. Cependant la formule (4) serait difficile à vérifier : elle donne $G_2(\tau)$ sous une forme

compliquée et pour passer à $\chi_2(f)$ il faudrait encore opérer sur G_2 la transformation de Fourier. La meilleure façon de vérifier la théorie d'Anderson est encore de mesurer les moments de façon à vérifier les formules (5).

CHAPITRE II

La mesure directe des moments.

Introduction. — Le procédé classique pour mesurer les moments consiste à calculer graphiquement les intégrales figurant dans leur définition (1) en utilisant les courbes d'absorption $\chi_2(f)$ fournies par un spectrographe. Par exemple, pour déterminer le second moment, on

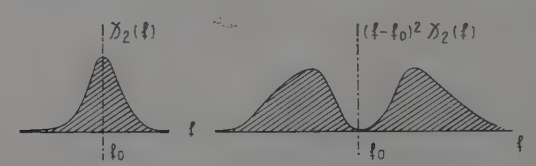


Fig. 1. — Aires à mesurer pour déterminer le second moment.

tracera la courbe $\chi_2(f)$ et la courbe $(f-f_0)^2\chi_2(f)$ sur papier quadrillé, on mesurera les aires limitées par ces courbes et on fera leur rapport (fig. 1).

Cette méthode est longue et peu précise : pour les grandes valeurs de $(f-f_0)$, la courbe $(f-f_0)^2\chi_2(f)$ devient en effet très imprécise ; il est ainsi pratiquement impossible d'évaluer correctement la contribution des « ailes » de la courbe ; or, cette contribution est souvent très importante.

Nous avons donc cherché des méthodes expérimentales donnant plus directement les moments. Une méthode séduisante consisterait à obtenir expérimentalement la transformée de Fourier $G_2(t)$ de la courbe d'absorption $\chi_2(f)$. La formule :

$$\overline{(f-f_0)^n} = i^n \frac{d^n G_2(t)}{dt}\bigg|_{t=0}$$

relie directement le moment d'ordre n à la dérivée d'ordre n de $G_2(t)$ pour $t=0$, dérivée qu'il est facile de mesurer sur la courbe $G_2(t)$ expérimentale (au moins pour les petites valeurs de n). En résonance nucléaire, on peut obtenir la courbe $G_2(t)$ comme signal de précession libre (Hahn, 1950 ; Abragam, 1955 *a*) au moyen des techniques d'impulsion fréquemment utilisées. En résonance électronique, les expériences de précession libre sont beaucoup plus difficiles à réaliser, v

la petitesse des temps de relaxation et aussi la difficulté d'obtenir de fortes puissances aux hyperfréquences. Elles nécessiteraient par exemple l'emploi d'un magnétron à grande puissance (Bloembergen et Wang, 1954). L'installation d'un tel dispositif, indispensable lorsque l'on veut mesurer le temps de relaxation T_1, ne se justifierait pas pour une simple mesure de moments. Nous allons en effet exposer maintenant deux méthodes de mesure directe des moments, à l'aide d'un spectrographe classique, complété par un dispositif nouveau.

Méthode basée sur l'analyse harmonique (Hervé, 1957 *a*, *c*). — **Principe.** — Le principe de cette méthode est de ramener les intégrales figurant dans la définition des moments aux intégrales donnant les composantes de Fourier d'un signal périodique ; la mesure des moments sera alors un simple problème d'analyse harmonique. Nous allons voir qu'effectivement, les moments sont reliés de façon simple aux composantes de Fourier d'un signal d'absorption obtenu au moyen d'un spectrographe à balayage sinusoïdal.

Dans un tel spectrographe, la fréquence du champ radioélectrique [1] est, à l'instant t :

$$f = f_0 + \Delta f \sin \Omega t$$

où f_0 est la fréquence de résonance, Δf l'amplitude de balayage, Ω la pulsation du balayage. Le signal d'absorption obtenu est (fig. 2) :

$$s(t) = \chi_2(f_0 + \Delta f \sin \Omega t) \tag{9}$$

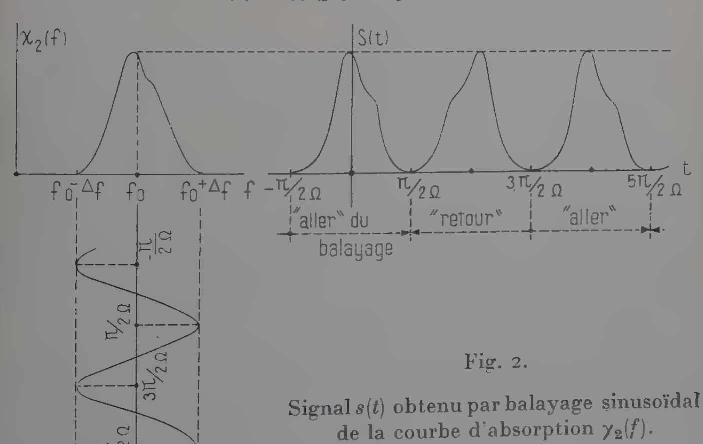


Fig. 2.

Signal $s(t)$ obtenu par balayage sinusoïdal de la courbe d'absorption $\chi_2(f)$.

[1] L'exposé qui va suivre reste valable, aux notations près lorsque c'est le champ magnétique directeur H et non la fréquence du champ radioélectrique qui varie puisque H et f sont en relation linéaire.

Nous supposerons la raie assez étroite pour que le balayage couvre toute la partie significative de la raie. Dans l'expression (1) des moments, nous pouvons donc remplacer l'intervalle d'intégration infini par l'intervalle $(f_0 - \Delta f, f_0 + \Delta f)$ du balayage :

$$\overline{(f-f_0)^n} = M_n/M_0 \tag{10}$$

avec :

$$M_n = \int_{f_0 - \Delta f}^{f_0 + \Delta f} \chi_2(f) . (f-f_0)^n . df \tag{11}$$

ou en tenant compte de (9) :

$$M_n = \Omega \Delta f^{n+1} \int_{-\pi/2\Omega}^{+\pi/2\Omega} s(t) . \sin^n \Omega t . \cos \Omega t . dt. \tag{12}$$

Or $\sin^n \Omega t . \cos \Omega t$ est une combinaison linéaire :

— de $\cos (2m - 1)\Omega t$ $m = 1, 2, \dots (n+2)/2$ si n est pair,
— de $\sin 2m\Omega t$ $m = 1, 2, \dots (n+1)/2$ si n est impair;

M_n est ainsi une combinaison linéaire :
— de :

$$a_{2m-1} = \frac{2\Omega}{\pi} \int_{-\pi/2\Omega}^{\pi/2\Omega} s(t) . \cos (2m - 1)\Omega t . dt \tag{13}$$

$(m = 1, 2, \dots (n+2)/2)$ si n est pair,
— de :

$$b_{2m} = \frac{2\Omega}{\pi} \int_{-\pi/2\Omega}^{\pi/2\Omega} s(t) . \sin 2m\Omega t . dt \tag{14}$$

$(m = 1, 2, \dots (n+1)/2)$ si n est impair.

Les coefficients de cette combinaison linéaire sont donnés pour les premières valeurs de n, dans le tableau I.

Tableau I

$M_0 = \frac{\pi}{2} \Delta f . a_1$	$M_1 = \frac{\pi}{4} \Delta f^2 . b_2$
$M_2 = \frac{\pi}{8} \Delta f^3 . (a_1 - a_3)$	$M_3 = \frac{\pi}{16} \Delta f^4 . (2b_2 - b_4)$
$M_4 = \frac{\pi}{32} \Delta f^5 . (2a_1 - 3a_3 + a_5)$	

Les intégrales a_{2m-1} et b_{2m} ressemblent aux composantes de Fourier du signal $s(t)$ mais l'intervalle d'intégration ne couvre qu'une demi-

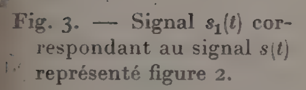
période de $s(t)$. Nous étendrons cet intervalle en utilisant la relation (fig. 2) :

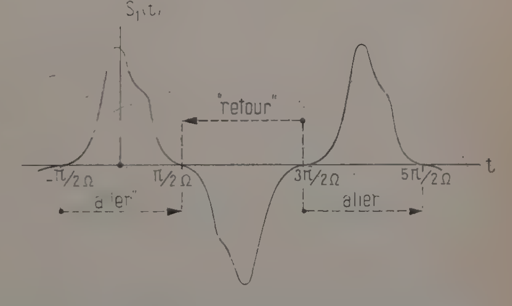
$$s\left(\frac{\pi}{\Omega}-t\right)=s(t).$$

$$a_{2m-1}=\frac{\Omega}{\pi}\int_{-\pi/2\Omega}^{3\pi/2\Omega}s_1(t)\,.\,\cos\,(2m-1)\Omega t\,.\,dt \qquad (15)$$

$$b_{2m}=\frac{\Omega}{\pi}\int_{-\pi/2\Omega}^{3\pi/2\Omega}s_1(t)\,.\,\sin\,2m\Omega t\,.\,dt \qquad (16)$$

où $s_1(t)$ est égal à $s(t)$ pendant toute demi-période « aller » du balayage $\left[\left(k-\frac{1}{2}\right)\pi<\Omega t<\left(k+\frac{1}{2}\right)\pi\right]$ et à $-s(t)$ pendant toute demi-période « retour » du balayage $\left[\left(k+\frac{1}{2}\right)\pi<\Omega t<\left(k+\frac{3}{2}\right)\pi\right]$ (fig. 3).


Fig. 3. — Signal $s_1(t)$ correspondant au signal $s(t)$ représenté figure 2.



Sous la forme (15) (16), les intégrales a_{2m-1} et b_{2m} apparaissent comme les composantes de Fourier de la fonction $s_1(t)$; les composantes a_{2m} et b_{2m-1} sont nulles puisque $s_1\left(\frac{\pi}{\Omega}-t\right)=-s_1(t)$.

Application à la mesure des moments. — En définitive la détermination de M_n et par suite des moments se ramène aux trois opérations suivantes :

a) Réalisation du signal $s_1(t)$ que nous désignerons sous le nom de signal *synthétique* par opposition au signal *naturel* $s(t)$ directement fourni par le spectrographe. Cette opération pourra être effectuée par un commutateur transmettant le signal naturel pendant les demi-périodes « aller » et inversant sa polarité pendant les demi-périodes « retour ».

b) Mesure des composantes a_1, a_3, ..., a_{n+1} si n est pair b_2, b_4, ..., b_{n+1} si n est impair. Cette opération sera réalisée par un analyseur harmonique.

c) Calcul des moments au moyen des formules du tableau I. Il faudra s'assurer que la contribution des « ailes » de la courbe d'absorp-

tion est négligeable. Pour cela il suffira d'augmenter l'amplitude du balayage, le résultat pour les moments doit rester constant.

Remarques. — 1) Dans le cas fréquent où la raie est symétrique, les harmoniques pairs, b_2, b_4, ... sont nuls, si le balayage est exacte-

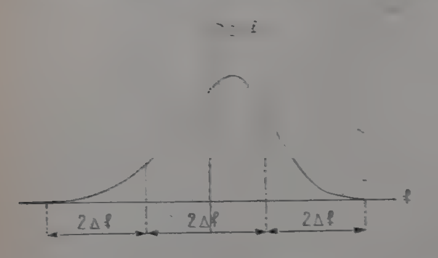


Fig. 4 *a*. — La raie, trop large pour être balayée en une seule fois, est décomposée en trois segments qui seront balayés successivement.

ment centré sur la fréquence de résonance f_0. La disparition de ces harmoniques fournit d'ailleurs une vérification du bon centrage du balayage.

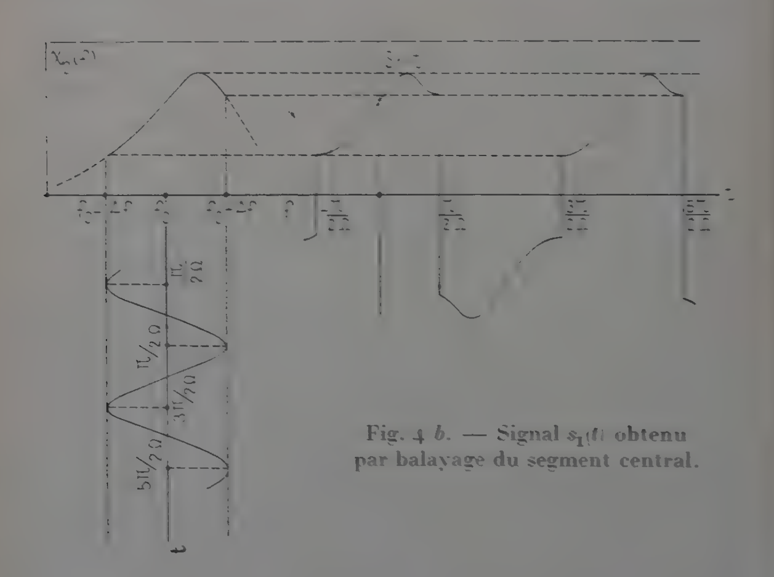


Fig. 4 *b*. — Signal $s_1(t)$ obtenu par balayage du segment central.

2) Si la raie était trop large pour être balayée en une seule fois, on pourrait appliquer la méthode à une série de segments adjacents de la courbe (fig. 4) puis faire la somme des contributions des différents segments (Hervé, 1957 *a*).

3) La méthode est intéressante au point de vue du bruit de fond. L'analyseur harmonique qui termine le dispositif est en effet un amplificateur sélectif et le bruit de fond est donc considérablement réduit par rapport aux spectrographes classiques terminés par un amplificateur à large bande. En somme, la méthode réalise, en plus de la mesure des moments, le gain de rapport signal/bruit du dispositif d'identification des raies proposé par Grivet (1951) ; le principe de ce dispositif est de faire l'analyse harmonique du signal « naturel » $s(t)$.

4) La méthode peut aussi servir à mesurer le temps T_2 associé à la forme de raie par la formule (2).

D'après ce qui précède T_2, sera en effet donné par :

$$T_2 = \frac{1}{2}\frac{s(o)}{M_0} = \frac{s(o)}{\pi . \Delta f . \bar{a}_1}$$

a_1 sera mesuré comme indiqué précédemment, $s(o)$ représente la valeur du signal d'absorption $s(t)$ au moment du passage à la résonance ; on le mesurera en envoyant le signal $s(t)$ sur un oscilloscope dont on a étalonné la sensibilité verticale.

Mesure sur les « ailes » de la courbe de dispersion (Hervé, 1957, *b* et *c*, 1958). — **Principe.** — Nous avons vu au chapitre premier que les courbes d'absorption $\chi_2(f)$ et de dispersion $\chi_1(f)$ sont liées par les formules de Kramers-Kronig. A chaque courbe d'absorption correspond une courbe de dispersion et une seule. Ainsi, tout élément (par exemple un moment) défini sur la courbe d'absorption possède une interprétation sur la courbe de dispersion. Nous allons préciser cette interprétation des moments et montrer qu'elle conduit à une détermination assez simple de leur valeur.

Interprétation des moments sur la courbe de dispersion. — Nous emploierons la formule (7). On fera apparaître les moments en portant dans cette formule l'identité :

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{f'-f} &= -\frac{1}{f-f_0}\,\frac{1}{1-\dfrac{f'-f_0}{f-f_0}} \\ &= -\frac{1}{f-f_0}\left[1+\frac{f'-f_0}{f-f_0}+\dots+\left(\frac{f'-f_0}{f-f_0}\right)^n+\frac{\left(\dfrac{f'-f_0}{f-f_0}\right)^{n+1}}{1-\dfrac{f'-f_0}{f-f_0}}\right] \end{aligned}\right\} \qquad (17)$$

L'expression (7) devient alors :

$$\chi_1(f) = -\frac{A_0}{f-f_0} - \frac{A_1}{(f-f_0)^2} - \dots - \frac{A_n}{(f-f_0)^n} - R_n \qquad (18)$$

où :

$$\left.\begin{aligned} A_0 &= \frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} \chi_2(f')df \\ A_1 &= \frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} \chi_2(f').(f'-f_0).df' \\ &\dots\dots\dots\dots \\ A_n &= \frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} \chi_2(f').(f'-f_0).^n df' \\ R_n &= \frac{1}{\pi}\frac{1}{(f-f_0)^{n+1}}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\chi_2(f').(f'-f_0)^{n+1}}{f-f'}.df' \end{aligned}\right\} \quad (19)$$

sous réserve que ces intégrales aient un sens, c'est-à-dire que tous les moments jusqu'à l'ordre n inclus soient finis.

Quand $(f-f_0) \rightarrow \infty$, $(f-f_0)^n R_n \rightarrow 0$; la formule définit donc un développement asymptotique (Angot, 1949) de $\chi_1(f)$ suivant les puissances de $1/(f-f_0)$. L'intensité de la raie (égale à πA_0) et les moments (égaux à A_1/A_0, A_2/A_0, ...) ont été ainsi reliés de façon simple à la courbe de dispersion.

Remarques. — *a*) Les raisonnements précédents tombent en défaut si le moment d'ordre n est infini. Prenons par exemple une raie de Lorentz pour laquelle :

$$\left.\begin{aligned} \chi_2 &= 1/(1+x^2) \\ \chi_1 &= -(x/1+x^2) \end{aligned}\right\} \text{ où } x = 2\pi T_2(f-f_0)$$

Le développement asymptotique de χ_1 est :

$$\chi_1 = -\frac{1}{x} + \frac{1}{x^3} - \frac{1}{x^5} + \dots$$

Nous voyons que le premier coefficient (-1) est bien égal à $-A_0$ puisque :

$$A_0 = \frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{dx}{1+x^2} = 1.$$

Les autres coefficients sont évidemment en désaccord avec la formule (18) puisque les quantités A_2, A_4, ..., sont infinies. La largeur d'une raie de cette forme sera caractérisée par le temps T_2 associé, qu'on mesurera sans peine au moyen de la largeur à mi-hauteur. Nous verrons d'ailleurs (p. 336) que, comme la méthode d'analyse harmonique, la présente méthode permet de mesurer le T_2 d'une raie quelconque.

b) Si la raie est symétrique, les coefficients A d'indices impairs sont évidemment nuls.

c) Les formules de Kramers-Kronig ne donnent correctement la correspondance entre χ_1 et χ_2 que si l'on est loin de la saturation. C'est

toujours le cas dans nos expériences. D'ailleurs, même si la raie commençait à être saturée, la méthode présenterait un intérêt. En effet la dispersion est beaucoup moins affectée par la saturation que l'absorption. On peut donc dire que, pratiquement, les formules de Kramers-Kronig associent toujours à une courbe de dispersion donnée la courbe d'absorption que l'on observerait en l'absence de saturation. La méthode donnera les moments de cette courbe d'absorption *non saturée*, c'est-à-dire les moments directement reliés aux interactions.

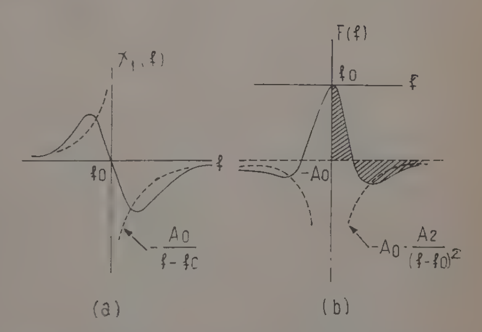
Application à la mesure des moments. — MARCHE A SUIVRE. — L'interprétation des moments sur la courbe de dispersion suggère une méthode pour leur détermination expérimentale. On relèvera expérimentalement la courbe de dispersion et on essaiera de faire coïncider ses branches infinies avec un développement qui sera du type :

$$-\frac{A_0}{f-f_0}-\frac{A_2}{(f-f_0)^3}\cdots$$

si l'on suppose la raie symétrique (fig. 5 *a*).

Fig. 5.

a) Courbe de dispersion $\chi_1(f)$.
b) Courbe $F(f)$ correspondante.



Les valeurs de A_0, A_2, ... assurant cette coïncidence fourniront les valeurs des moments. Il sera commode de tracer la courbe (fig. 5 *b*) :

$$F(f)=(f-f_0)\chi_1(f).$$

A_0 sera égal à l'ordonnée de l'asymptote horizontale, A_2, ..., seront pris de façon que les courbes $F(f)$ et $-A_0-\frac{A_2}{(f-f_0)^2}\cdots$ coïncident pour les grandes valeurs de f.

La détermination de A_0 sera améliorée en utilisant une propriété de la courbe $F(f)$: les deux aires hachurées sur la figure 5 sont égales, sous réserve que le second moment soit fini (Hervé, 1958). En effet, la formule (7) donne :

$$F(f)=\frac{f-f_0}{\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\chi_2(f')}{f'-f}df'=\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\left(\frac{f'-f_0}{f'-f}-1\right)\chi_2(f')df'$$

d'où, en tenant compte de la première des formules (19) :

$$F(f) + A_0 = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{(f'-f_0)\chi_2(f')}{f'-f} df'.$$

Ainsi la courbe $F(f) + A_0$ est la conjuguée par l'intermédiaire des formules de Kramers-Kronig de la courbe $(f-f_0)\chi_2(f)$. Donc, en vertu des résultats de la page 332 :

$$\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} [F(f) + A_0] df = B_0$$

où B_0 est le coefficient de $1/(f-f_0)$ dans le développement asymptotique de $(f-f_0)\chi_2(f)$, c'est-à-dire le coefficient de $1/(f-f_0)^2$ dans le développement asymptotique de $\chi_2(f)$. Si le second moment de $\chi_2(f)$ est fini, B_0 est nul. Il en est donc de même de :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} [F(f) + A_0] df$$

qui représente l'aire totale comprise entre la courbe $F(f)$ et son asymptote ; ainsi les deux aires hachurées sont bien égales.

Le raisonnement ne serait pas valable si le second moment était infini. Pour la raie de Lorentz :

$$\chi_1 = -x/(1+x^2)$$

$$F(x) = x\chi_1(x) = -\frac{x^2}{1+x^2} = -1 + \frac{1}{1+x^2}.$$

La courbe $F(x)$ a la forme indiquée figure 6.

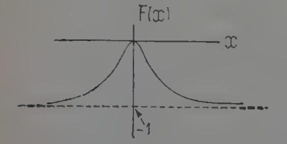


Fig. 6. — Courbe $F(f)$ pour une raie de Lorentz x représente la quantité $2\pi T_2(f-f_0)$.

Le problème est maintenant de savoir combien de coefficients A (et par suite combien de moments) on pourra déterminer par cette méthode sans être gêné par le bruit de fond et l'imprécision des appareils. La réponse dépend du rapport signal/bruit dans l'appareillage utilisé ainsi que de la forme de raie. Pour avoir un ordre de grandeur nous étudierons deux cas répandus de forme de raie :

a) *Raie gaussienne.* — La figure 7 représente la branche infinie de la courbe $F(f)$ correspondant au cas d'une raie gaussienne ; elle a été construite en utilisant les courbes de Pake et Purcell (1948). Les courbes (I) (II) (III) représentent les développements asymptotiques de $F(f)$ limités aux ordres 0, 2, 4 respectivement. L'examen de cette

figure montre que la donnée d'une courbe expérimentale gaussienne permettra de déterminer les coefficients A_0, A_2, A_4 (donc les second et quatrième moments) ; il suffira de faire coïncider la courbe expérimentale avec un développement $- A_0 - \frac{A_2}{(f-f_0)^2} - \frac{A_4}{(f-f_0)^4}$ dans la région $3{,}5 < x < 10$ $[(x = 2\pi T_2(f - f_0)]$.

Dans cette région χ_1 est supérieur au sixième de sa valeur maxima ;

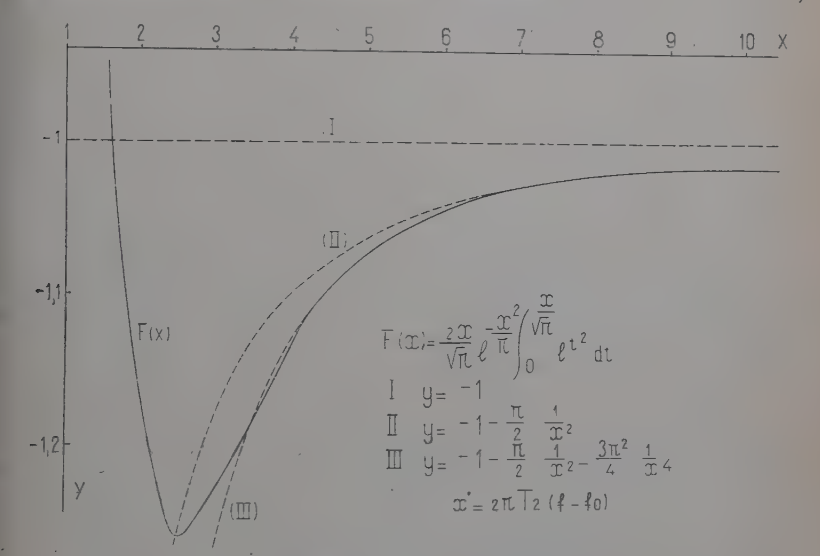


Fig. 7. — La courbe F(f) pour une raie gaussienne et ses développements asymptotiques.

il faudrait donc des conditions expérimentales très mauvaises pour que le signal soit déjà noyé dans le bruit de fond. Les moments d'ordre supérieur à 4 ne peuvent être déterminés car il n'y a pas d'écart mesurable entre la courbe (F) et la courbe (III).

b) *Raie à partie centrale de Lorentz dite « courbe de Lorentz à cut-off »*. — Nous entendons par là les raies telles que celles qui sont prévues par la théorie d'Anderson : lorentzienne au centre, mais plus atténuée dans les ailes de sorte que le second moment est fini. Nous pouvons prévoir que la courbe F(f) aura la forme indiquée figure 8.

Cette courbe est voisine de celle de la figure 6 (forme de Lorentz pure) mais elle coupe son asymptote et les deux aires hachurées sont égales. Une telle forme est beaucoup moins favorable à la mesure des moments que la forme de Gauss. Nous allons voir maintenant que même dans ce cas, la méthode permet de mesurer T_2 ; c'est ce temps T_2 qui nous servira alors à caractériser la forme de raie.

MESURE DU T_2. — D'après ce qui précède :

$$T_2 = \frac{\chi_2(f_0)}{2\pi A_0}.$$

La mesure de A_0 permet donc de déterminer T_2 à condition que l'on

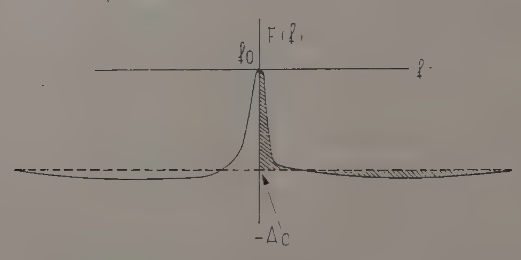


Fig. 8. — Courbe $F(f)$ pour une raie « lorentzienne à cut-off ».

mesure aussi $\chi_2(f_0)$. Cette dernière mesure sera possible si, en plus du signal de dispersion, le spectrographe peut aussi fournir le signal d'absorption *dans les mêmes conditions d'amplification*. Ce sera le cas du spectrographe utilisé dans nos expériences (chap. III).

CHAPITRE III

Dispositif expérimental.

Le schéma d'ensemble du montage est indiqué figure 9.

Un oscillateur stabilisé en fréquence par la méthode de Pound (Pound, 1947; Giraud, 1954 ; Hervé, 1955 *a*) alimente le spectrographe

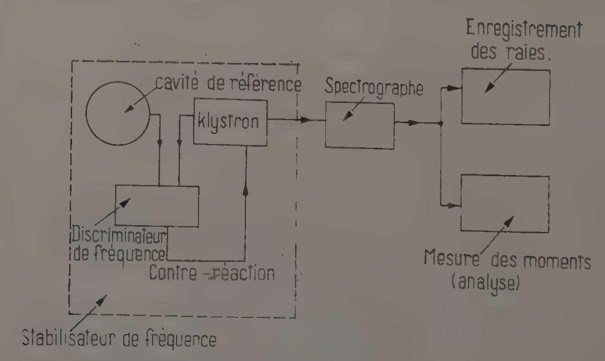


Fig. 9. — Dispositif expérimental.

qui peut être réglé à volonté pour donner le signal d'absorption ou le signal de dispersion.

Ces signaux sont envoyés sur un dispositif enregistreur (en pratique, ce sera un oscilloscope dont on photographiera l'image). En particulier, pour appliquer la seconde méthode de mesure des moments, il suffira d'enregistrer le signal de dispersion.

Le signal d'absorption peut par ailleurs passer dans un dispositif où il subit les transformations nécessaires à la mesure des moments par la méthode d'analyse harmonique.

Nous allons maintenant décrire les différents éléments de ce montage.

Oscillateur stabilisé. — Principe. — Le principe du montage de Pound est de stabiliser un klystron dont la fréquence f_k est sujette à fluctuations au moyen d'une cavité dont la fréquence de résonance f_c est bien définie si le Q est assez grand. Pour réaliser la stabilisation il faut coupler le klystron et la cavité au moyen d'un montage agissant comme discriminateur de fréquence (partie encadrée de la figure 9) c'est-à-dire donnant un signal proportionnel à $(f_c - f_k)$ (signal d'erreur).

Le signal d'erreur sera amplifié et réinjecté au klystron selon le schéma habituel des dispositifs à contre-réaction : il agira sur l'un des paramètres fixant la fréquence f_k du klystron (pratiquement la tension réflecteur) de façon à diminuer l'écart $(f_c - f_k)$. La stabilité ainsi obtenue sera évaluée par le « facteur de stabilisation » :

$$S = \Delta f_0 / \Delta f. \tag{20}$$

Δf est la valeur de $(f_c - f_k)$ quand la contre-réaction est branchée et Δf_0 la valeur de $(f_c - f_k)$ quand la contre-réaction est coupée.

Un raisonnement simple montre que :

$$S = 1 + AK.$$

où :

$$A = \frac{\text{tension de sortie du discriminateur}}{\text{valeur de } (f_c - f_k) \text{ à l'entrée du discriminateur}}$$

$$K = \frac{\text{variation de } f_k}{\text{variation de tension réflecteur}}.$$

Pour augmenter A, il faut amplifier le signal d'erreur avant de le réinjecter au klystron ; ceci était réalisé dans le premier montage de Pound, par un amplificateur à courant continu.

La réalisation d'un amplificateur à courant continu étant toujours délicate et les cristaux détecteurs faisant un bruit considérable aux très basses fréquences, Pound a proposé un montage dans lequel la tension d'erreur est obtenue sous forme modulée en haute fréquence (30 ou 60 Mc

en général) ; on peut alors l'amplifier dans un amplificateur « passe-bande » dont il suffira de détecter la sortie avant de la réinjecter sur le réflecteur du klystron. C'est ce dispositif « à amplification moyenne fréquence » que nous avons adopté.

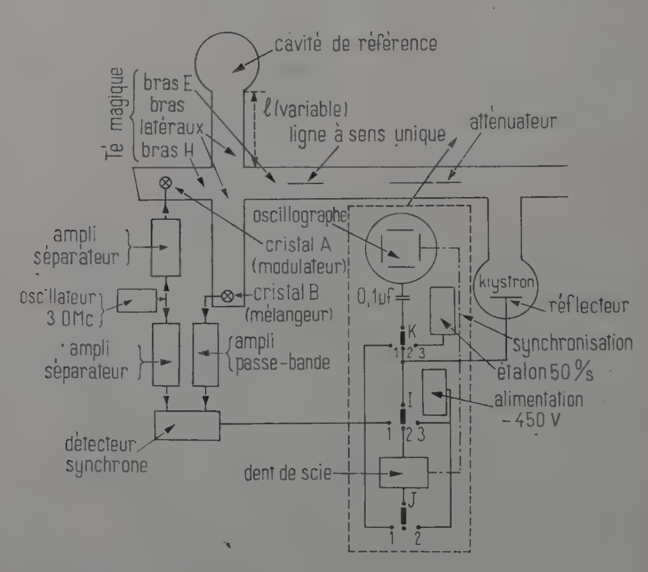


Fig. 10. — Montage stabilisateur de fréquence.

Le montage de Pound à amplification moyenne-fréquence (Montgomery, 1947 *a* ; Giraud, 1954 ; Jeanpierre, 1955). — PRINCIPE. — Le schéma est celui de la figure 10, à l'exclusion de la partie encadrée qui représente le dispositif de réglage décrit à la page 341. On utilise comme discriminateur de fréquence un té magique. Le bras E est alimenté par une fraction de la puissance du klystron à stabiliser ; le bras H est fermé sur une terminaison cristal adaptée A sur laquelle est appliquée la tension 30 Mc fournie par l'oscillateur local. L'un des bras latéraux est une ligne de longueur l variable terminée sur la cavité de référence ; l'autre est fermé sur une terminaison contenant le cristal adapté B. L'onde réfléchie par la cavité passe dans le bras H où elle est modulée par le cristal A. Sur le cristal B se trouvent donc superposées :

— une onde de fréquence f_k venant directement du klystron,

— une onde modulée à la fréquence de 30 Mc/sec.

Aux bornes du cristal B apparaît un signal 30 Mc dont l'amplitude, calculée par Pound est :

$$e = \frac{E_0 m}{2\sqrt{2}} \mid \Gamma_c \mid \cos(\delta_c + \delta_0) \qquad (21)$$

où E_0 est la tension hyperfréquence délivrée par le klystron, m le taux de modulation du cristal A, Γ_c le coefficient de réflexion de la cavité, δ_c le déphasage introduit par la cavité (il dépend donc de la fréquence) et δ_0 le déphasage dû aux longueurs de guide. Ce dernier déphasage, indépendant de la fréquence est réglable grâce à la longueur de ligne variable l.

La formule (21) peut s'écrire :

$$e = e_0[(\mathcal{R}e\Gamma_c) \cos \delta_0 - (\mathcal{J}m\Gamma_c) \sin \delta_0] \tag{22}$$

où :

$$e_0 = E_0 m / 2\sqrt{2}.$$

On calcule sans peine Γ_c :

$$\Gamma_c = -1 + \frac{2\alpha(\alpha + 1)}{(\alpha + 1)^2 + (2Qu)^2} - j \frac{4\alpha Q u}{(\alpha + 1)^2 + (2Qu)^2} \tag{23}$$

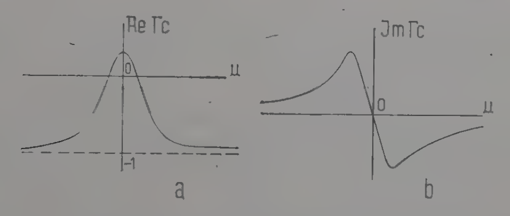


Fig. 11. — Partie réelle (a) et partie imaginaire (b) du coefficient de réflexion de la cavité.

où $u = \frac{f_K - f_c}{f_c}$, Q et α sont respectivement le facteur de qualité « à vide » et le coefficient de couplage de la cavité.

La figure 11 indique l'allure des courbes représentant $(\mathcal{R}e\Gamma_c)$ et $(\mathcal{J}m\Gamma_c)$ en fonction de u, c'est-à-dire en fonction de l'écart de fréquence $(f_k - f_c)$. On voit que la seconde de ces courbes peut servir de discriminatrice de fréquence puisqu'au voisinage de la résonance $(\mathcal{J}m\Gamma_c)$ est proportionnel à $(f_k - f_c)$. On réglera la longueur l de façon que :

$$\delta_0 = 3\pi/2.$$

La formule (22) montre que le signal 30 Mc qui sort du cristal B a pour amplitude :

$$e = e_0(\mathcal{J}m\Gamma_c) = -e_0 \frac{4\alpha Q u}{(\alpha + 1)^2 + (2Qu)^2} \tag{24}$$

donc constitue bien le signal d'erreur désiré.

Ce signal est ensuite amplifié dans un amplificateur dont la bande passante, centrée à 30 Mc, est de 5 Mc. La tension d'erreur est finalement détectée linéairement par mélange avec un signal de référence prélevé sur l'oscillateur 30 Mc (détection synchrone).

Le découplage entre oscillateur et cristal modulateur d'une part et entre oscillateur et détecteur synchrone d'autre part est assuré par des amplificateurs très sélectifs.

Réalisation. — Les circuits 30 Mc et le montage 3 cm étaient identiques dans l'ensemble à ceux du montage original de Pound (1947).

Les klystrons employés ont été :

— un Amperex 2K25,
— un English Electronic Valve K 302,
— un Thomson-Houston TH 2203.

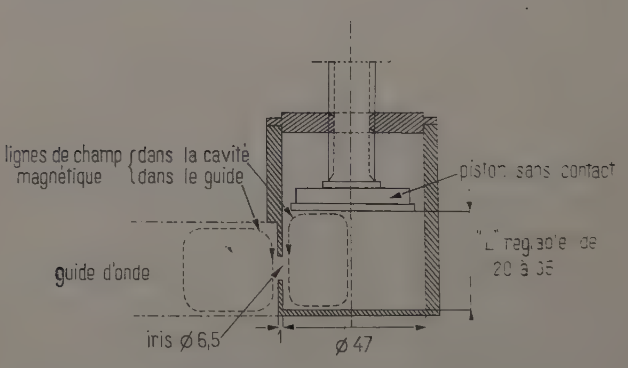


Fig. 12. — Coupe de la cavité de référence.

Ces klystrons sont sensiblement équivalents. Leur puissance nominale était de 30 mW. L'atténuateur est constitué d'une lame de bakélite enduite de graphite colloïdal dont on peut régler l'enfoncement dans le guide.

La ligne à sens unique LTT type DLH 09 C fonctionne par résonance ferromagnétique.

Le té et les terminaisons cristal sont du matériel Derveaux ; les cristaux sont du type IN 23 C.

La longueur variable de ligne entre le té et la cavité est réalisée par un déphaseur à lame diélectrique ; il est constitué (Montgomery, 1947 *b*) par une lame de trolitul que l'on peut déplacer latéralement dans le guide.

Aujourd'hui il serait préférable d'employer un déphaseur à ferrite réglable électriquement (Scharfman, 1956).

La cavité est en invar argenté pour éviter la dérive de fréquence due aux variations de température. Elle fonctionne dans le mode H_{011}. Pour obtenir un Q élevé, tout en évitant les interférences avec d'autres modes, nous avons adopté un rapport diamètre/longueur de l'ordre de 1,5 (Montgomery, 1947 *c*). Dans ces conditions, le diamètre D à adopter est de 47 mm. Pour accorder la cavité sur la fréquence désirée, on fait varier la longueur *l* au moyen d'un piston sans contact (fig. 12).

La cavité est couplée par réflexion au guide d'onde au moyen d'un iris percé dans la paroi latérale du cylindre. L'orientation relative du guide et de la cavité est évidemment telle que les lignes de champ dans le guide et dans la cavité se raccordent par continuité.

L'expression (24) montre que, près de la résonance, le signal d'erreur est proportionnel à :

$$\frac{\alpha}{(1+\alpha)^2}.$$

Ce facteur est maximum pour $\alpha = 1$; nous avons donc cherché à réaliser un coefficient de couplage voisin de 1. Le diamètre du trou de couplage a donc été progressivement agrandi avant argenture jusqu'à ce que $\alpha = 1/7$; l'argent étant 50 fois plus conducteur que l'invar, on doit en effet gagner un facteur $\sqrt{50}$ par argenture. Nous avons été ainsi amené à choisir un diamètre de 6,5 mm. La mesure de Q et de α par les procédés classiques a donné pour la cavité argentée :

$$Q = 17\,500 \pm 1\,000.$$
$$\alpha = 1{,}4 \pm 0{,}1.$$

Nous verrons d'ailleurs que la mesure de Q et de α se fait très simplement à l'aide du dispositif de réglage décrit ci-dessous.

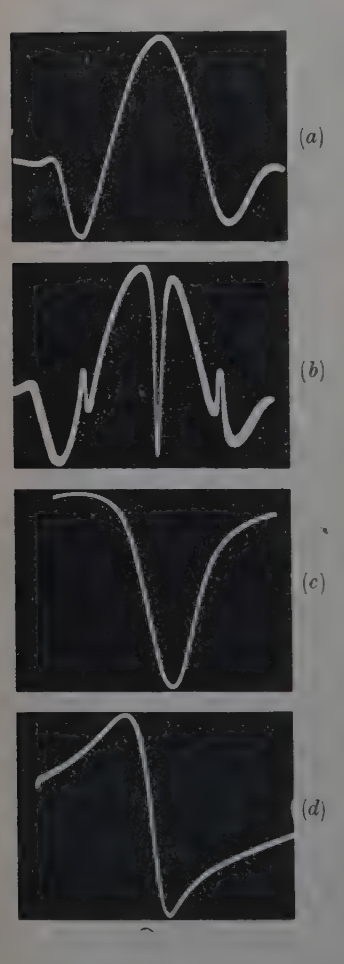
Dispositif de réglage (Hervé, 1955 *a*). — La marche correcte du montage dépend de trois paramètres qui doivent être réglés avant le branchement de la contre-réaction : polarisation de la sortie du détecteur, accord mécanique du klystron, longueur de ligne variable.

Le réglage simultané de ces trois paramètres est long et délicat (Giraud, 1954). Nous avons donc adjoint au stabilisateur proprement dit le dispositif de réglage représenté dans le cadre pointillé de la figure 10. Il consiste essentiellement en un générateur dent-de-scie que l'on peut intercaler en différents points du circuit par le jeu des commutateurs I et J. Un oscillographe, synchronisé par la dent-de-scie, permet d'observer les tensions variables ainsi créées en d'autres points du circuit. Le circuit comprend en outre une alimentation réflecteur

classique (— 450 V) et un générateur 50 c/s dont l'amplitude étalonnée permet de déterminer la sensibilité verticale de l'oscillographe.

Le réglage s'effectue par la suite d'opération, illustrée figure 13.

Fig. 13.



a) La dent de scie est intercalée entre l'alimentation — 450 V et le réflecteur du klystron (I en 2, J en 2) ; l'oscillographe est branché à la sortie du détecteur synchrone (K en 1), la cavité est désaccordée. On voit apparaître sur l'écran les modes du klystron ; on note, de part et d'autre du signal principal les échos dus à l'emploi d'une moyenne fréquence.

b) On agit sur l'accord mécanique du klystron (ou bien sur l'accord de la cavité) jusqu'à ce que la courbe de résonance de la cavité s'inscrive au centre du mode du klystron ; on note ici encore les « échos » de cette courbe de résonance.

c) On diminue l'amplitude de la dent de scie. On obtient, conformément à la formule (22), un mélange des deux formes de courbe de la figure 11.

d) On déforme le signal en agissant sur le déphaseur jusqu'à ce qu'il prenne la forme désirée c'est-à-dire celle de la figure 11 *b*. Il faut de plus que la tension d'erreur agisse *dans le bon sens*, c'est-à-dire que la pente à l'origine de la courbe de la figure 13 *d* soit opposée à la dent de scie. On le vérifie en envoyant directement la dent de scie sur l'oscillographe (K en 2). Si le signe de la pente n'est pas correct, on continue à agir sur le déphaseur jusqu'à ce que l'on obtienne le signal désiré. On égalise la polarisation continue de la sortie du détecteur synchrone à la tension d'alimentation et on relie cette sortie au réflecteur (I en 1). Le montage est alors en état de marche.

Utilisation du dispositif de réglage pour la mesure du Q et du coefficient de couplage de la cavité (Hervé, 1955 *a*). — Le signal d'erreur (formule (24) et figure 11 *b*) peut s'écrire :

$$e = e_0 \frac{2\alpha}{1+\alpha} \frac{2Q_c u}{1+(2Q_c u)^2} \qquad (24)$$

où $Q_c = \frac{Q}{1+\alpha}$ est le Q « en charge » de la cavité.

Ainsi, $1/Q_c$ est la différence entre les abscisses des deux pics. Quant au coefficient de couplage α, il est lié à la différence Δ entre les ordonnées des deux pics par la relation :

$$\alpha = \frac{\Delta}{2e_0 - \Delta}. \qquad (25)$$

On pourra mesurer Q_c et Δ sur le signal d'erreur obtenu expérimentalement (fig. 13 *d*) : on étalonnera les abscisses en fréquences à l'aide de la caractéristique fréquence/tension réflecteur du klystron et les ordonnées en tension à l'aide du générateur étalonné 50 c/sec (K en 3, fig. 10).

Pour déterminer e_0, on peut remarquer que (formule 22) e_0 est la valeur que prend le signal détecté lorsque :

$\delta_0 = \pi$ (c'est-à-dire pour le réglage du déphaseur qui donne un signal ayant la forme de la figure 11 *a*)
et $(\mathcal{R}e\Gamma_c) = -1$ (c'est-à-dire, d'après la formule (23) pour $u = \infty$).

En définitive on agira sur le déphaseur de façon à obtenir sur l'oscillographe la courbe de la figure 11 *a*, puis on désaccordera la cavité ; e_0 sera la valeur du signal détecté pour ce réglage particulier.

Le dispositif de réglage permet ainsi une mesure de Q_c et par conséquent de :

$$Q = Q_c(1 + \alpha).$$

Appliquée à la cavité du montage de Pound, cette méthode a confirmé les résultats donnés à la page 341.

Il est intéressant de l'appliquer à d'autres cavités que celle du montage stabilisateur. La mesure de Q et de α est en effet nécessaire à l'étude de nombreux problèmes : conductibilité, pertes dans les diélectriques, etc. La méthode qui vient d'être exposée remplacera avantageusement pour ces mesures les procédés classiques (Liebrecht).

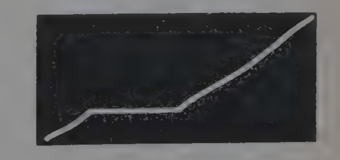


Fig. 14.
Palier de stabilisation.

Essai du montage de Pound. — On vérifie rapidement la stabilisation, à chaque mise en route de l'appareil, à l'aide du dispositif de réglage. Il suffit en effet d'intercaler la dent-de-scie entre la sortie du détecteur synchrone et le réflecteur du klystron (I en 2, J en 1, fig. 10) ; on crée ainsi une perturbation artificielle ; on observe comment réagit le montage en branchant l'oscillographe sur le réflecteur (K en 2). Le résultat obtenu est donné figure 14. Sur la dent-de-scie que l'on observerait en absence de stabilisation, s'inscrit un palier de stabilisation. De part et d'autre du palier, le montage décroche.

L'efficacité du montage sera caractérisée :

a) par l'importance du palier, c'est-à-dire la perturbation maxima qui peut s'introduire sans que le montage décroche ; dans notre montage elle était de 30 V environ, ce qui est amplement suffisant ;

b) par le facteur de stabilisation, tel qu'il a été défini formule 20. Pour le déterminer, il faudrait mesurer la variation de la fréquence d'oscillation lorsqu'on se déplace d'un bout à l'autre du palier de stabilisation. Nous avons essayé de faire cette mesure avec un ondemètre mais la variation était trop faible pour être mesurée. Tout ce que nous pouvons dire, c'est qu'une perturbation de 30 V produit une variation de fréquence Δf, inférieure à 0,3 Mc (précision optima de l'ondemètre, obtenue en utilisant les flancs de la courbe de résonance) ; sans stabilisation, cette perturbation produirait une variation Δf_0 de 60 Mc ; le facteur est donc supérieur à 200 ; il est vraisemblablement beaucoup meilleur.

Nous avons vérifié que dans un domaine de quelques dizaines de mégacycles, la fréquence d'oscillation suit les variations de la fréquence de résonance de la cavité lorsque l'on déplace le piston d'accord de cette dernière.

Utilisation du montage de Pound comme spectrographe à dispersion (Hervé, 1955 *b* ; Strandberg, Tinkham, Solt, Davis, 1956). — Principe. — Nous venons de voir que si la fréquence de référence du montage de Pound (fréquence de résonance de la cavité), vient à varier, le montage agit sur la tension réflecteur de façon à obliger le klystron à suivre la dérive en fréquence de la cavité. La variation de tension réflecteur (de l'ordre du volt par mégacycle) fournit une mesure commode de la variation de fréquence de la cavité. On peut ainsi suivre sur la tension réflecteur tout phénomène qui s'accompagne d'une variation de fréquence d'une cavité. Si en particulier, on soumet un échantillon paramagnétique placé dans la cavité de référence, à une expérience de résonance électronique, la dispersion, qui se traduira par une variation de la fréquence de résonance de la cavité, pourra être étudiée par ce procédé.

On aboutit ainsi à un spectrographe du type *autodyne*, c'est-à-dire dans lequel oscillateur et détecteur sont confondus.

Réalisation. — Le spectrographe autodyne à dispersion se compose en définitive (fig. 15) :

— du montage de Pound dans la cavité duquel on a placé l'échantillon à étudier ;

— d'un dispositif de balayage et d'observation à l'oscillographe analogue à celui qui sera décrit pour le spectrographe classique (pages 347 et 348).

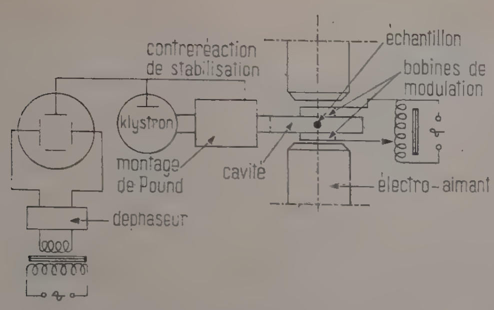


Fig. 15. — Spectrographe autodyne pour l'étude de la dispersion.

La figure 16 donne le signal obtenu avec un cristal de DPPH pesant 0,5 mg ; compte tenu du benzène de cristallisation (Berthet, 1955 *b* ; Sternberg, 1955), un tel cristal contient 6.10^{17} centres paramagnétiques.

Nous comparerons ultérieurement les performances du spectrographe autodyne à celles du spectrographe classique.

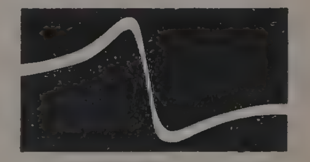


Fig. 16. — Courbe de dispersion obtenue au spectrographe autodyne.

Le spectrographe. — Schéma d'ensemble et fonctionnement. — Nous avons utilisé le montage classique à Té magique (Berthet, 1955 *a* et 1957 ; Feher, 1957 ; Portis, 1953) représenté figure 17.

Le Té magique constitue un pont entre la cavité contenant l'échantillon paramagnétique et une impédance variable constituée par un obstacle réactif réglable (correcteur d'impédance Derveaux CR 33). Sur le cristal détecteur se mélangent :

a) *l'onde réfléchie par la cavité.* — Lorsque l'on passe par la résonance électronique en faisant varier le champ magnétique auquel est soumis l'échantillon paramagnétique, l'amplitude de cette onde diminue par suite de l'absorption $\chi_2(f)$ et sa phase varie à cause de la dispersion $\chi_1(f)$;

b) *l'onde réfléchie par l'obstacle réactif.* — En réglant le coefficient de réflexion de l'obstacle, on peut faire varier l'amplitude et la phase de cette onde et rendre le montage sensible à l'absorption seule

ou à la dispersion seule ; ce choix fait, on pourra encore se placer dans les conditions de sensibilité optima.

Si le pont est rigoureusement équilibré en l'absence de résonance électronique, la puissance détectée est proportionnelle à $(\chi_1^2 + \chi_2^2)$. Un tel signal est peu intéressant parce qu'il est très faible et qu'il est un mélange de χ_1 et de χ_2 sous forme quadratique, alors que l'on désire

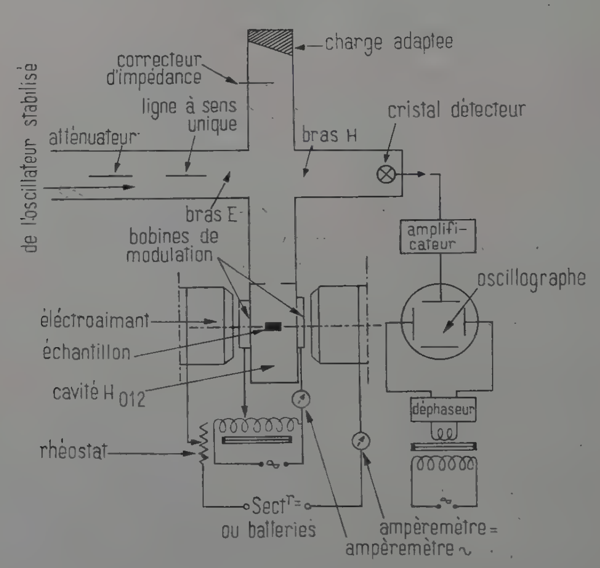


Fig. 17. — Schéma d'ensemble du spectrographe.

soit χ_1, soit χ_2 sous forme linéaire. La sensibilité sera maxima pour un pont légèrement déséquilibré (1 μW environ de puissance sur le cristal) en diminuant l'enfoncement de l'obstacle réactif. En général, la puissance détectée est une combinaison linéaire de χ_1 et χ_2. En déplaçant l'obstacle réactif le long du guide, on peut obtenir pour des positions particulières un signal proportionnel à χ_1 seul ou à χ_2 seul ; le coefficient de proportionnalité est le même dans les deux cas, si la cavité est bien accordée sur la fréquence du klystron.

On peut ainsi obtenir successivement χ_1 et χ_2 dans les mêmes conditions d'amplification, ce qui est intéressant pour la mesure de T_2 sur les ailes de la dispersion (page 336 du chapitre II).

Les résultats précédents supposent que la tension aux bornes du cristal est proportionnelle à la puissance incidente (détection quadratique). C'est toujours le cas lorsque le klystron est à faible puissance (Berthet, 1955 *c* et 1957).

Nous utilisions une cavité rectangulaire opérant soit dans le mode H_{011}, soit dans le mode H_{012}. Le coefficient de couplage était voisin de $(2 + \sqrt{3})$, valeur réalisant la sensibilité maxima (Berthet, 1957 ; Feher, 1957).

Perfectionnements possibles. — *a*) Le réglage de la phase de l'onde réfléchie par l'obstacle réactif pourrait être réalisé par un déphaseur à ferrite (Scharfman, 1956) ; l'obstacle réactif serait fixe et l'on pourrait supprimer la fente longitudinale nécessaire à son déplacement.

b) Pour des expériences de saturation, on pourrait compléter le dispositif par un amplificateur à ondes progressives (Warnecke, 1954) donnant la puissance suffisante pour réaliser la condition :

$$\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \approx 1.$$

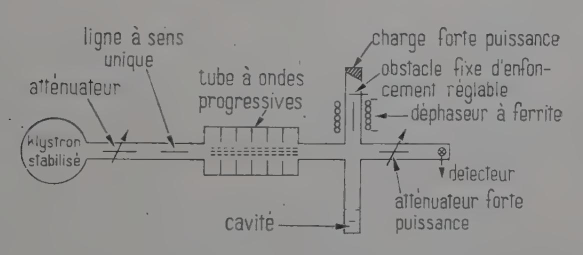


Fig. 18. — Projet de spectrographe à forte puissance.

Le schéma sera alors celui de la figure 18 :

Nous n'avons pas représenté le dispositif de balayage et d'observation à l'oscillographe ; il est identique à celui de la figure 17.

Balayage en champ magnétique. — Les raies de résonance sont balayées en champ magnétique au moyen de bobines de modulation qui font varier le champ autour d'une valeur centrale fournie par un électro-aimant.

L'ÉLECTRO-AIMANT (Baudouin, type 107) est à culasse symétrique et entrefer fixe de 45 mm. Pour les expériences où une grande stabilité n'est pas nécessaire (raies assez larges) l'électro-aimant était alimenté par le secteur 120 V continu du laboratoire. Pour les expériences plus fines, il était alimenté par une batterie d'accumulateurs 48 V, 150 Ah. Les fluctuations du champ obtenu, mesurées par résonance nucléaire de l'eau, étaient inférieures au dixième de gauss ; la dérive lente était beaucoup plus importante mais elle était facile à corriger manuellement à l'aide d'un rhéostat (fig. 17). L'usage de la batterie était indispensable pour la mesure des moments par analyse harmonique, le moindre

décentrage de la raie entraînant une erreur considérable sur les moments (nous avons vu que ce décentrage est immédiatement décelé par l'apparition des harmoniques pairs du signal).

Les bobines de modulation sont alimentées par le secteur 50 c/s. Nous avons abandonné la disposition habituelle de ces bobines sur les pièces polaires de l'aimant. Cette disposition se justifie en résonance nucléaire où il faut un champ relativement faible, mais très homogène. En résonance électronique, on peut utiliser des bobines de rayon plus petit qui présentent le double avantage d'être moins encombrantes et de donner un champ plus important.

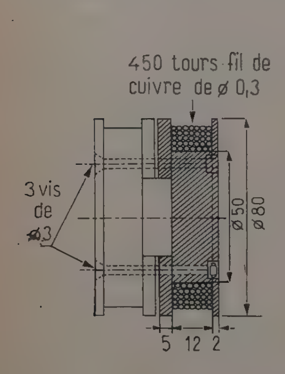
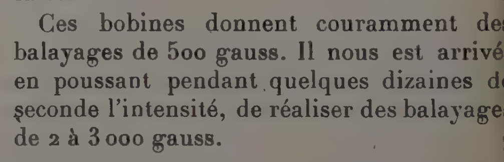


Fig. 19.
Bobines de balayage.

Nous avons donc réalisé des bobines fixées directement à la cavité ; la figure 19 donne les cotes et le mode de fixation des bobines ; la bobine de droite est représentée en coupe, celle de gauche en élévation. On note, au centre, l'encoche pour le passage de la cavité.


Ces bobines donnent couramment des balayages de 500 gauss. Il nous est arrivé, en poussant pendant quelques dizaines de seconde l'intensité, de réaliser des balayages de 2 à 3 000 gauss.

Mesure du champ de balayage. — Elle était faite par comparaison avec le champ fourni par des bobines d'Helmholtz étalonnées. Nous avons utilisé une petite bobine d'induction de 6 mm de diamètre extérieur et comportant 2 900 tours de fil ; elle était placée d'abord dans le champ à mesurer puis dans le champ connu des bobines d'Helmholtz. Nous sommes arrivés à la conclusion que l'amplitude de balayage était de 355 gauss pour un courant de 1 ampère efficace dans les bobines.

Cette mesure a été vérifiée en mesurant la largeur de balayage par une autre méthode : mesure de la variation de champ magnétique continu nécessaire pour déplacer une raie d'un bord à l'autre du balayage.

Observation des raies à l'oscillographe. — Le signal de résonance est d'abord amplifié par un amplificateur basse-fréquence classique à liaison par résistances et capacités. Les condensateurs de liaison sont de 4 μf, les découplages d'écrans de 16 μf ; ces valeurs importantes sont nécessaires pour éviter toute déformation de signaux par déphasage. Le signal est envoyé ensuite sur l'amplificateur vertical de l'oscillographe.

Le balayage horizontal est assuré par le secteur convenablement déphasé.

Un dispositif d'extinction du retour peut éventuellement être utilisé : on applique au wehnelt le signal représenté figure 20 ; il s'agit d'un signal sinusoïdal coupé une alternance sur deux. Le faisceau électronique de l'oscillographe est ainsi interrompu pendant le retour du balayage.

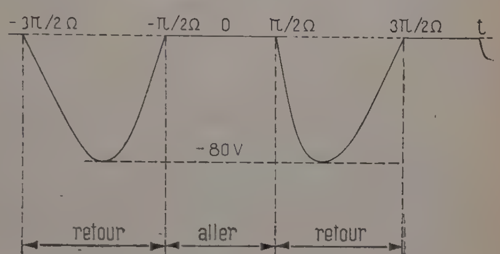


Fig. 20. — Tension appliquée au wehnelt en fonction du temps (Ω est la pulsation du balayage).

Comparaison du spectrographe autodyne et du spectrographe classique. — La SENSIBILITÉ est à peu près la même (10^{15} à 10^{16} centres de DPPH, soit environ 1 μg de DPPH).

Le spectrographe autodyne donne la courbe de DISPERSION PURE alors qu'avec le spectrographe classique, il est assez difficile de préciser quand le signal obtenu est la courbe d'absorption (ou de dispersion) pure. Il est d'ailleurs possible d'obtenir avec le spectrographe autodyne la courbe d'absorption, au prix d'une petite complication de montage (Strandberg, Tinkham, Solt, Davis, 1956).

Le spectrographe autodyne permet la mesure ABSOLUE de χ_1. En effet χ_1 est relié à la variation Δf_c de la fréquence de résonance f_c de la cavité par la relation :

$$\frac{\Delta f_c}{f_c} = 2\pi\zeta\chi_1$$

où ζ est le coefficient de remplissage.

Or, ici, Δf_c se déduit immédiatement du signal (variation de tension réflecteur) au moyen de la caractéristique fréquence/tension réflecteur du klystron.

Au contraire, dans le spectrographe classique, le coefficient de proportionnalité entre χ_1 (ou χ_2) et le signal dépend des réglages, du niveau du champ radioélectrique, des caractéristiques de la cavité et du cristal détecteur. On ne peut pratiquement faire que des mesures relatives.

Par contre, le spectrographe autodyne est d'un emploi plus délicat. Il faut, en effet, que l'échantillon soit assez grand pour que la sensibité soit suffisante mais, d'autre part, le Q doit rester assez grand pour que le stabilisateur fonctionne.

Réalisation de la mesure des moments par analyse harmonique (Hervé, 1957 *e*). — La mise en œuvre de cette méthode nécessite :

a) la réalisation du signal « synthétique » $s_1(t)$ à partir du signal « naturel » $s(t)$;

b) l'analyse harmonique du signal $s_1(t)$.

Le dispositif adopté est schématisé figure 21.

Le signal naturel $s(t)$ est obtenu à la sortie du spectrographe réglé pour l'absorption. Il passe dans un étage dont le gain est l'unité en valeur absolue et qui inverse le signe du signal ; à la sortie de cet

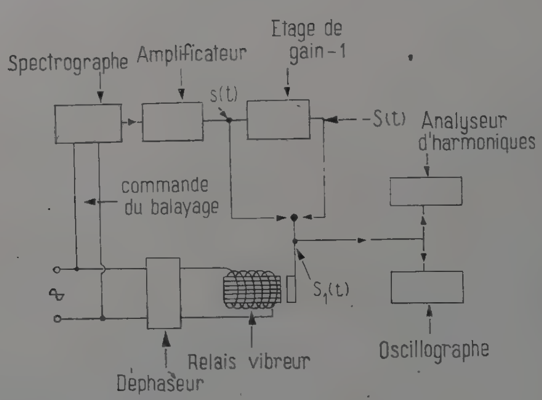


Fig. 21. — Schéma d'ensemble du dispositif de mesure des moments par analyse harmonique.

étage, on obtient donc — $s(t)$. Un relais réalise le signal synthétique par commutation entre les signaux $s(t)$ et — $s(t)$ ainsi obtenus. Le relais est alimenté par le secteur avec un déphasage réglable de telle façon que la commutation se fasse bien à la fin de l' « aller » et à la fin du « retour » du balayage. Le signal synthétique est enfin, d'une part, observé à l'oscillographe, d'autre part, analysé dans l'analyseur harmonique.

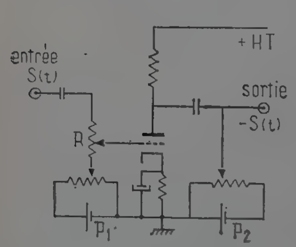


Fig. 22. — Etage de gain - 1, avec restitution de la composante continue du signal.

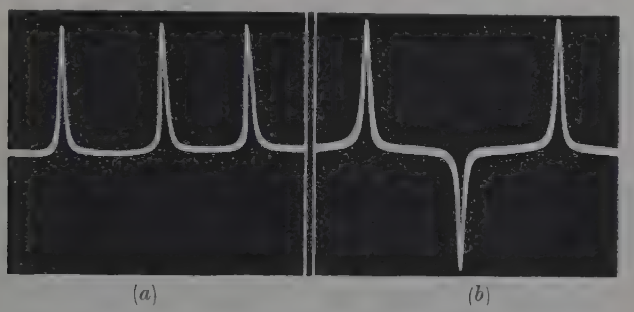
Nous allons maintenant décrire les différents éléments de ce dispositif.

Etage de gain — 1. — Il est constitué essentiellement par un tube amplificateur à liaison RC (fig. 22) dont le gain est réglé à l'unité (en valeur absolue) au moyen du potentiomètre d'entrée R. Le rôle des piles P_1 et P_2 et de leurs potentiomètres est de restituer la composante continue du signal $s(t)$ qui avait disparu à cause des jonctions par condensateurs. Le réglage de ces potentiomètres doit être effectué avec soin,

sinon les courbes « aller » et « retour » ne se raccorderont pas et le signal obtenu à la sortie du vibreur ne sera pas le signal $s_1(t)$ désiré.

Relais vibreur. — C'est le relais Siemens TBv 3 000/1 le noyau est polarisé ; la palette vibre donc bien à la fréquence du secteur et non au double de cette fréquence. Les contacts sont en platine. Si le réglage des contacts est correct (le plus serré possible) les rebondissements sont imperceptibles à l'oscillographe.

La figure 23 montre le signal naturel (*a*) et le signal synthétique (*b*) obtenus avec 0,5 mg de DPPH.



(*a*) (*b*)

Fig. 23. — Signal naturel (*a*) et signal synthétique (*b*) observés à l'oscilloscope.

Analyseur harmonique. — C'est l'appareil General Radio n° 736 A. La détection est hétérodyne ; elle permet d'amplifier et de filtrer à fréquence fixe et relativement élevée (50 kc). L'amplification et la bande passante (5 c/s) sont ainsi indépendantes de la fréquence et les mesures sont très précises [1]. L'appareil est en même temps très sensible puisqu'il peut analyser des signaux de 0,3 mV.

CHAPITRE IV

Résultats des expériences.

Nous avons éprouvé nos deux méthodes de mesure des moments dans deux domaines de la résonance électronique : celui des radicaux libres et celui des sels paramagnétiques. Nous avons pu ainsi prouver que ces nouvelles techniques étaient intéressantes en pratique. Nos expériences ont de plus apporté une contribution à l'étude de la forme

(1) Je remercie M. G. Dumas de la Société Silec, qui a bien voulu me prêter cet analyseur.

de raie en résonance électronique. D'une part, elles constituent une vérification expérimentale directe des formules de Van Vleck quand la structure cristalline du corps étudié est connue (cas des sels paramagnétiques). Réciproquement, les formules de Van Vleck étant admises les résultats expérimentaux donnent des renseignements quantitatifs sur la concentration des centres paramagnétiques et sur la nature des interactions qui s'exercent entre eux.

Les résultats portent uniquement sur le second moment et seront présentés de la façon suivante :

a) *Méthode par analyse harmonique.* — Il était nécessaire d'effectuer la mesure pour plusieurs valeurs du balayage car on ne sait pas *a priori* quelle amplitude de balayage est nécessaire pour que la contribution des « ailes » de la raie soit négligeable. Nous donnerons donc comme résultat expérimental la courbe représentant le second moment mesuré en fonction de l'amplitude de balayage (voir par exemple fig. 26). La valeur théorique du second moment qui correspondrait à un balayage infini est donnée par l'ordonnée de l'asymptote horizontale de cette courbe.

b) *Mesure sur les ailes de la courbe de dispersion.* — Nous avons vu que le second moment se lit directement sur la courbe (fig. 5 *b*) :

$$F(f) = (f - f_0)\chi_1(f)$$

ou plutôt, puisqu'ici les raies sont balayées en champ magnétique, sur la courbe :

$$F(H) = (H - H_0)\chi_1(H).$$

C'est donc cette courbe F(H) que nous donnerons comme résultat expérimental (fig. 24).

Fig. 24. — Mesure du second moment sur la courbe F(H).

Parmi les radicaux libres, nous avons étudié ceux créés dans un charbon de sucre par un traitement thermique et le DPPH sous forme solide, d'une part, et en solution benzénique, d'autre part. Comme exemple de sel paramagnétique, nous avons choisi le classique sulfate de manganèse.

Étude d'un charbon de sucre (Hervé, 1957 *d*). — **Nature du charbon et du paramagnétisme qu'il présente.** — On sait que divers charbons naturels et de nombreuses substances organiques carbonisées présentent un paramagnétisme, facilement détecté par résonance électronique (pour la bibliographie, voir Uebersfeld, 1955 et les Colloques de Buffalo, juin 1957 et Londres, septembre 1957 ; Gabillard, 1956). Les raies présentent les caractères de résonances de radicaux libres : elles sont fines et intenses, ce qui prouve l'importanee de l'interaction d'échange. L'explication la plus satisfaisante du paramagnétisme des charbons est

fournie par Bennett, Ingram et Tapley (1955) : les charbons sont formés de cycles de carbones dont la cohésion est assurée par liaisons covalentes. Certaines de ces liaisons sont rompues au moment de la carbonisation ou par des traitements thermiques ultérieurs. Ainsi apparaissent des spins « célibataires », d'où un paramagnétisme analogue à celui des radicaux libres. Tout à fait différent est le paramagnétisme des graphites (Castle, 1953) qui s'apparente plutôt à celui des semi-conducteurs. La largeur et l'intensité de la raie du charbon dépend beaucoup du traitement thermique qu'il a subi. En vue d'obtenir la raie la plus étroite possible, celui que nous avons utilisé était préparé selon la méthode proposée par Gabillard (1956) (1) :

a) On carbonise du dextrose (sucre de raisin) à 450° ; par broyage au mortier, on obtient une poudre très fine.

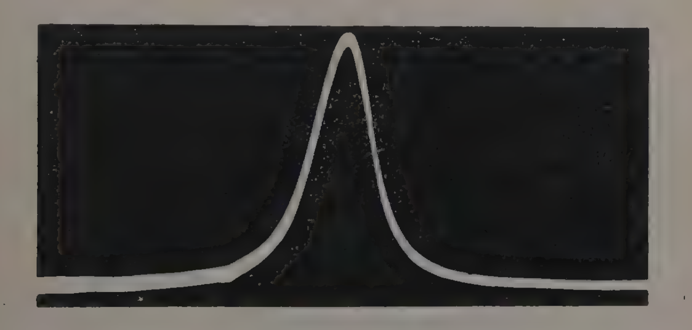


Fig. 25. — Courbe d'absorption du charbon.
Largeur totale du balayage : 2,7 gauss.

b) La poudre est placée dans un tube où elle est dégazée pendant 48 heures à 570° ; lorsque la pression est de 10^{-4} mm de mercure, le tube est scellé.

c) Le tube est recuit pendant 8 heures à 650° (Gabillard, 1956).

La largeur de raie est alors de 0,3 gauss (lorsqu'on opère à 9 400 Mc) (fig. 25).

Mesure du second moment. — Nous avons appliqué la méthode d'analyse harmonique. Cette méthode est, en effet, particulièrement adaptée aux raies étroites ; on peut sans peine réaliser un balayage très supérieur à la largeur de raie et atteindre ainsi le second moment théorique.

La figure 26 donne le résultat des mesures en fonction de l'ampli-

(1) Ce charbon m'a été donné tout préparé par M. R. Gabillard, Ingénieur au Centre Européen de Recherche Nucléaire. Je l'en remercie vivement.

tude de balayage ; le second moment théorique déduit de ce diagramme est :

$$\overline{(H - H_0)^2} = 11 \pm 2 \text{ gauss}^2$$

ou, traduit en fréquences :

$$\overline{(f - f_0)^2} = 31 \pm 6 \text{ Mc}^2.$$

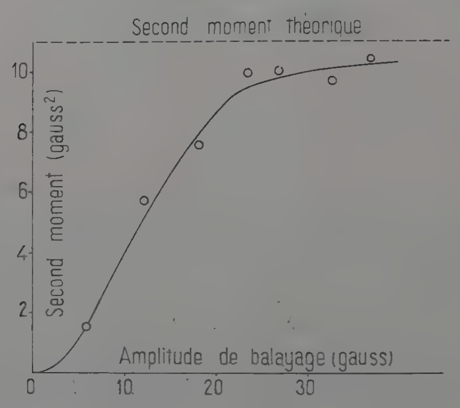


Fig. 26. — Second moment de la raie du charbon.

Interprétation. Dosage des centres paramagnétiques. — Il n'y a pas ici de couplage notable avec des spins nucléaires (couplage hyperfin), le charbon étant essentiellement constitué de carbone, dont le noyau a pour spin : zéro. La valeur du second moment prévu par la théorie de Van Vleck, est donnée par la formule (3) qui, traduite en champ magnétique, s'écrit :

$$\overline{(H - H_0)^2} = 5{,}1 \, (g\beta n)^2 S(S + 1). \qquad (26)$$

La mesure que nous avons réalisée permet donc de déterminer n (nombre de centres paramagnétiques par centimètre cube) ; on trouve :

$$n = (1{,}0 \pm 0{,}2) \, . \, 10^{20} \text{ centres par centimètre cube.}$$

On voit ainsi un exemple de l'application de la mesure des moments au dosage en centres paramagnétiques (lorsqu'on est sûr que ce second moment est d'origine dipolaire). D'ordinaire, ce dosage se fait en mesurant l'intensité de la raie par comparaison avec celle d'une raie connue. Cette mesure est toujours assez délicate. En effet, si l'on enregistre les deux raies par deux expériences successives, on n'est jamais sûr que les réglages et surtout le Q de la cavité sont restés les mêmes dans les deux expériences ; si l'on cherche à obtenir simultanément les deux raies en plaçant les deux échantillons côte à côte dans le spectro-

graphe, les deux raies se superposent souvent car les facteurs g sont en général très voisins.

On voit donc que le dosage par la mesure du second moment, bien qu'un peu plus compliqué peut remplacer avantageusement la méthode classique.

Importance de l'interaction d'échange. — Le second moment mesuré est beaucoup plus grand que le carré de la largeur à mi-hauteur (qui est ici de 0,3 gauss). Il y a donc un important rétrécissement par échange. Nous pouvons chiffrer l'importance de l'interaction d'échange dans le formalisme de la théorie d'Anderson. L'interaction dipolaire est caractérisée par la fréquence :

$$f_p = \sqrt{\overline{(f - f_0)^2}} = 5{,}6 \text{ Mc.}$$

D'autre part, la demi-largeur mesurée en fréquence est 0,40 Mc et doit être égale à f_p^2/f_e ; on en déduit que :

$$f_e = 80 \text{ Mc.}$$

Ainsi se trouve mesurée l'énergie d'échange : $W_e = hf_e$.

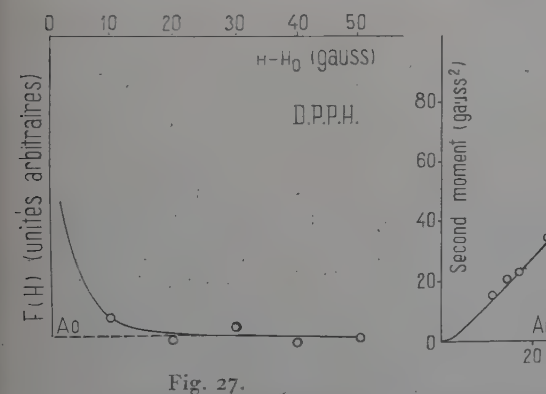


Fig. 27.
Courbe F(H) pour le DPPH solide.

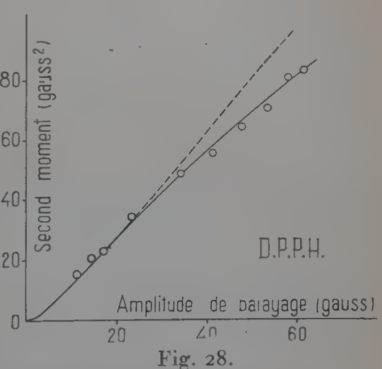


Fig. 28.
Second moment de la raie du DPPH (analyse harmonique).

Étude du DPPH solide (Hervé, 1957 *d*). — **Résultats des mesures.** — La courbe F(H) destinée à la mesure par la courbe de dispersion est donnée figure 27. Elle est du type signalé à la page 335 du chapitre II et illustrée par la figure 8, où la méthode ne peut pas s'appliquer. Une telle forme est l'indice d'une importante interaction d'échange. Nous avons alors essayé la méthode d'analyse harmonique. Les résultats obtenus sont donnés figure 28. Cette courbe reste nettement ascendante dans tout le domaine étudié et ici encore, l'on ne peut déterminer

aucune asymptote horizontale : elle n'existe pas ou est située très loin. Nous allons montrer que cette dernière hypothèse est la bonne.

Interprétation. — La figure 28 montre que le second moment serait très supérieur à 80 gauss². La formule (26) de Van Vleck donne, dans le cas du DPPH, un second moment de 40 000 (Mc)². La largeur à mi-hauteur est de 10 Mc environ. Nous en déduisons la fréquence d'échange :

$$f_e = 8\,000 \text{ Mc}.$$

Ici encore il y a un important rétrécissement d'échange. Sur la figure 28 est tracée en pointillé la courbe qui correspondrait à une forme de Lorentz pure. On voit que la forme de Lorentz permet d'interpréter les résultats pour les balayages inférieurs à 30 gauss mais, ensuite la courbe expérimentale tourne sa concavité vers le bas et s'écarte de la forme de Lorentz. Ceci confirme que la courbe expérimentale doit avoir une asymptote horizontale (alors que la courbe pointillée présenterait une asymptote oblique comme on peut le voir par un calcul rapide sur la formule de Lorentz). Cette forme de la raie du DPPH lorentzienne au centre mais plus atténuée dans les ailes, a été signalée par Martin (1954) à 30 Mc à partir de photographies directes.

Nous avons vu que la théorie d'Anderson prévoit une raie de cette forme ; toutefois elle prévoit que l'écart à la forme de Lorentz doit devenir sensible pour des champs dont l'écart au champ de résonance est de l'ordre de $H_e = (h/g\beta)f_e$ soit ici $H_e = 3\,000$ gauss environ. On voit expérimentalement que l'écart à la forme de Lorentz se manifeste beaucoup plus tôt.

Mesure du T_2 associé à la forme de raie. — Si nos méthodes ne permettent pas d'atteindre le second moment théorique, elles permettent la mesure du T_2 associé à la forme de raie, selon les procédés exposés aux pages 331 et 336.

En effet la mesure de :

$$T_2 = \frac{1}{2}\,\frac{\chi_2(f_0)}{\int_{-\infty}^{\infty}\chi_2(f)\,df} = \frac{1}{2}\left(\frac{h}{g\beta}\right)\frac{\chi_2(H_0)}{\int_{-\infty}^{\infty}\chi_2(H)\,dH}$$

se ramène en définitive à la mesure de l'aire de la courbe d'absorption puisque $\chi_2(H_0)$ est immédiatement mesurable sur le signal d'absorption. Or l'aire de la courbe d'absorption se déduit :

— soit de l'ordonnée de l'asymptote de la courbe F(H) que l'on mesure sur la figure 27 ;

— soit de la valeur limite de $\Delta H . a_1$ (a_1 étant la composante à 50 c dans la méthode d'analyse harmonique) ; on constate en faisant varier ΔH que cette limite est pratiquement atteinte pour $\Delta H > 20$ gauss environ.

Nous avons ainsi constaté que : $T_2 = 1/2\pi\Delta f$, où Δf est la demi-largeur de raie exprimée en fréquence, ce qui confirme bien la forme lorentzienne de la partie centrale de la raie.

Nous avons en effet trouvé (pour une orientation particulière du cristal de DPPH) :

Demi-largeur de raie : en champ magnétique : 1,6 gauss, soit en fréquence : $\Delta f = 4{,}5 . 10^6$ c/s.

Mesure de T_2 : $T_2 = 3{,}5 . 10^{-8}$ sec.

Étude du DPPH en solution (Hervé, 1958). — On sait (Berthet, 1957) que si l'on met le DPPH en solution, la raie s'élargit et, pour une dilution suffisante (de l'ordre de M/200) est décomposée en cinq pics de structure hyperfine. Nous avons étudié des solutions dans le benzène assez concentrées, donnant une raie unique, dans le but de déterminer l'influence de la concentration sur le second moment. Si l'on dilue davantage pour résoudre la structure hyperfine, le signal devient trop faible pour être soumis à la mesure des moments. D'ailleurs, nous verrons que nos mesures sur la raie simple donnent autant d'indication sur l'interaction hyperfine que n'en donnerait la mesure du second moment de la structure résolue.

Préparation des solutions. — Nous avons préparé une solution contenant 10^{19} centres paramagnétiques par centimètre cube (soit une concentration en DPPH de M/60, ou encore 6,6 g de DPPH par litre de benzène) puis, à partir de la solution mère, des solutions contenant 9, 8, ... 3×10^{18} centres par centimètre cube (avec cette dernière, la structure hyperfine commençait à se deviner).

Mesure du second moment. — Nous avons appliqué les deux méthodes et vérifié leur bon accord.

Mesure sur la courbe de dispersion. — La figure 29 donne les courbes F(H) obtenues pour des volumes égaux de solution, et les mêmes conditions d'amplification, l'ordonnée A_0 de l'asymptote horizontale est ainsi proportionnelle à l'intensité de la raie donc à la concentration.

La valeur du second moment déduite de ces courbes est, aux erreurs expérimentales près, *indépendante de la concentration*, bien que la partie centrale de la raie s'élargisse à mesure que la concentration diminue. Ce second moment constant est égal à :

$$(180 \pm 20) \text{ gauss}^2.$$

Méthode d'analyse harmonique. — Nous avons opéré comme pour le charbon et avons réussi à atteindre les « moments théoriques ». Le résultat est identique à celui obtenu par la courbe de dispersion.

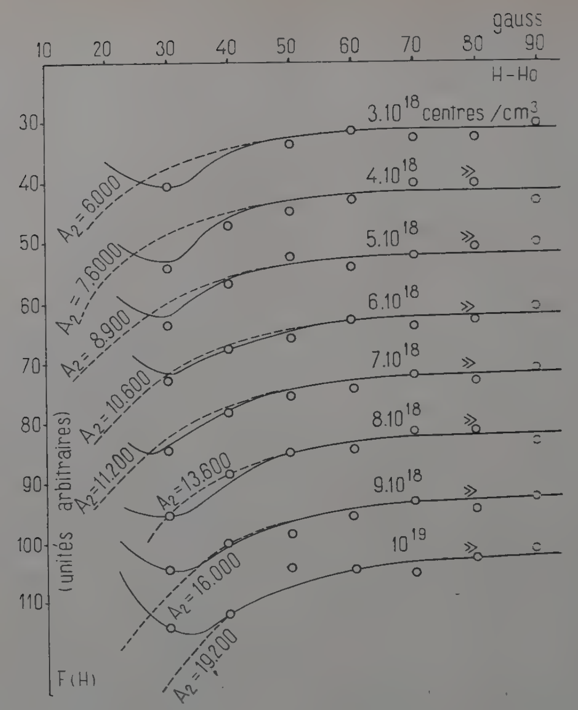


Fig. 29. — Courbes F(H) pour les différentes solutions de DPPH.

Interprétation. — Ce résultat prouve que l'interaction dipolaire a une influence négligeable sur l'élargissement de la raie : en effet, d'après la formule (26), l'interaction dipolaire donne une contribution proportionnelle au carré de la concentration. On vérifie d'ailleurs que, pour la solution la plus concentrée, cette contribution ne serait que de 0,1 gauss² alors que la largeur de raie observée est de l'ordre de 20 gauss. La formule (3) montre qu'à l'inverse du couplage dipolaire, le couplage hyperfin donne au second moment une contribution indépendante de la concentration. Cette contribution, traduite en termes de champ magnétique s'écrit en effet :

$$\overline{(H - H_0)^2} = \frac{1}{3}\left(\frac{a_1}{g\beta}\right)^2 I^{(1)}(I^{(1)} + 1) + \frac{1}{3}\left(\frac{a_2}{g\beta}\right)^2 I^{(2)}(I^{(2)} + 1) + \dots \quad (27)$$

où les constantes de couplage a_1, a_2, ..., de l'électron célibataire avec les noyaux sont bien indépendantes de la concentration.

Le résultat expérimental s'explique donc de la façon suivante : seuls, le couplage hyperfin et le couplage d'échange ont une influence notable sur la forme de raie ; le couplage d'échange resserre et fait fusionner

les différentes composantes du spectre hyperfin selon le processus prévu par la théorie d'Anderson (chapitre I), mais, comme toujours, n'influe pas sur le second moment. Ainsi le second moment mesuré est d'origine purement hyperfine.

Pour préciser cette interprétation et montrer l'accord du résultat expérimental avec la formule théorique (27) il faudrait connaître les constantes de couplage a_1, a_2, ... L'électron célibataire étant très délocalisé (Berthet, 1957), il peut interagir avec tous les noyaux du radical, dont l'une des formules possibles est :

$$(C_6H_5)_2N-N-C_6H_2(NO_2)_3.$$

Cependant, le spectre de structure hyperfine, composé de cinq raies dont les intensités sont proportionnelles à 1, 2, 3, 2, 1, s'interprète facilement en admettant :

a) que l'électron célibataire interagit principalement avec les deux noyaux d'azote centraux (ne faisant pas partie d'un radical NO_2) ;

b) que les constantes de couplage à ces deux noyaux sont égales. En effet, l'azote ayant pour spin 1, le spectre hyperfin d'un électron couplé à deux noyaux d'azote se composera de 9 raies centrées sur les champs :

$$H_{m_I^{(1)},\, m_I^{(2)}} = H_0 + \left(\frac{a_1}{g\beta}\right) m_I^{(1)} + \left(\frac{a_2}{g\beta}\right) m_I^{(2)}$$

où :

$$m_I^{(1)} = -1, 0, 1 \qquad m_I^{(2)} = -1, 0, 1.$$

Si, de plus, $a_1 = a_2$, certaines de ces raies se superposent pour donner un spectre de cinq raies dont les intensités sont proportionnelles à 1, 2, 3, 2, 1. L'expression (27) donne finalement pour $a_1 = a_2 = a$, $I^{(1)} = 1$ et $I^{(2)} = 1$:

$$\overline{(H - H_0)^2} = \frac{4}{3}\left(\frac{a}{g\beta}\right)^2 .$$

De la valeur expérimentale de $\overline{(H - H_0)^2}$, on peut déduire celle de $(a/g\beta)$ c'est-à-dire de l'espacement entre niveaux hyperfins :

$$\frac{a}{g\beta} = 11{,}7 \pm 0{,}6 \text{ gauss}.$$

Cette valeur est en bon accord avec celle (11,2 gauss) déterminée par Berthet (1957) en prenant la limite pour des concentrations de plus en plus faibles de la séparation entre pics de la structure résolue.

Étude du sulfate de manganèse. — Nous avons cherché à appliquer les méthodes de mesure des moments à des raies beaucoup plus larges que celles étudiées jusqu'ici. Le sulfate de manganèse se prêtait bien à de telles études : de plus, les résultats étaient faciles à interpréter, la structure chimique étant ici beaucoup plus simple que celle des radicaux libres. Nous avons ainsi étudié SO_4Mn anhydre et SO_4Mn cristallisé sous la forme $SO_4Mn.4H_2O$.

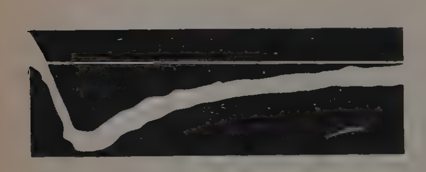


Fig. 30. — Courbe de dispersion de $SO_4Mn.4H_2O$. Largeur totale du balayage : 3 000 gauss.

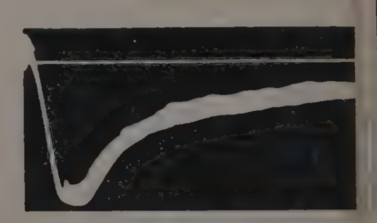


Fig. 31. — Courbe de dispersion de SO_4Mn anhydre. Largeur totale du balayage : 3 000 gauss.

Mesure des moments. — Nous utilisions l'amplitude maximum de balayage réalisable avec l'appareillage, soit 1 200 à 1 500 gauss, ce qui correspond à un courant de 4 ampères supportable par les bobines de balayage, à condition que la manipulation soit assez rapide.

La méthode d'analyse harmonique n'a pas permis d'atteindre le second moment théorique : comme dans le cas du DPPH solide (fig. 28), la courbe du second moment en fonction de l'amplitude de balayage restait ascendante dans tout le domaine étudié. Ceci n'est pas étonnant puisque l'amplitude de balayage, même lorsqu'elle atteignait 1 500 gauss n'était pas très grande par rapport à la largeur de raie, qui est de 1 000 gauss environ pour SO_4Mn4H_2O, de 520 gauss pour SO_4Mn anhydre.

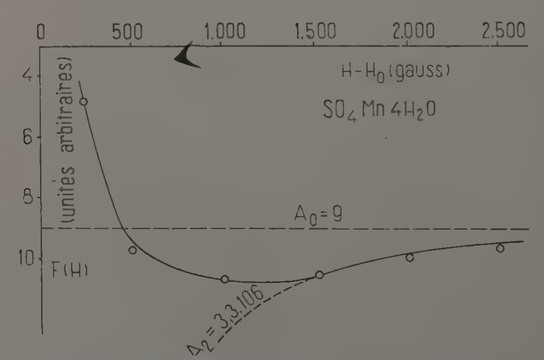


Fig. 32. — Courbe F(H) déduite de la figure 30.

Les figures 30 et 31 donnent les courbes de dispersion enregistrées pour $SO_4Mn\ 4H_2O$ et SO_4Mn anhydre ; les figures 32 et 33 donnent les courbes F(H) correspondantes.

C'est la branche de la courbe de dispersion relative aux champs supérieurs à H_0 que nous avons enregistrée ; l'autre branche risquerait en effet d'être déformée par interférence avec la raie centrée à $-H_0$ due à à la seconde composante circulaire du champ radioélectrique.

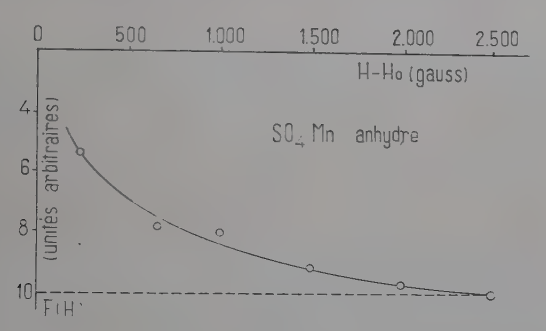


Fig. 33. — Courbe F(H) déduite de la figure 31.

Résultats et interprétation. — $SO_4Mn.4H_2O$. — De la figure 32, on déduit un second moment de :

$$(4 \pm 1).10^5 \text{ gauss}^2.$$

Ce résultat est en bon accord avec la formule théorique (26) qui donne dans ce cas : $4,16.10^5$ gauss² pour la contribution dipolaire au second moment. L'interaction hyperfine a donc ici une influence négligeable. On peut d'ailleurs vérifier qu'il doit en être ainsi au moyen de la formule (27) qui donne ici ($I = 2$) pour la contribution hyperfine au second moment :

$$\overline{(H - H_0)^2} = (a/g\beta)^2$$

$a/g\beta$ est l'écartement entre pics de la structure hyperfine. Cette structure a été résolue en diluant le manganèse dans en support diamagnétique (Schneider et England, 1951, Van Wieringen, 1955) ; on connaît donc par l'expérience la valeur de $a/g\beta$ qui est 80 gauss environ. Ainsi la contribution hyperfine au second moment n'est que 6 400 gauss² et tout à fait négligeable par rapport à la contribution dipolaire.

SO_4Mn ANHYDRE. — Comme dans le cas du DPPH solide, la courbe F(H) (fig. 33) ne permet pas de mesurer le second moment. Une telle forme de courbe est l'indice d'une importante interaction d'échange ; l'existence d'un échange important est d'ailleurs confirmé :

a) par une température de Curie élevée (24° K) ;

b) par le rétrécissememt de la raie ; le second moment calculé par la formule (26) est en effet $2,2 \cdot 10^6$ gauss², soit (1 500 gauss)² alors que la demi-largeur est de 260 gauss. Dans la théorie d'Anderson, l'échange serait caractérisé par le champ :

$$H_e = (1\,500)^2/260 \approx 10^4 \text{ gauss}$$

ou encore par la fréquence :

$$f_e = 3 \cdot 10^4 \text{ Mc.}$$

Nous pouvons comme dans le cas du DPPH solide, utiliser la courbe de la figure 33 à la mesure du T_2 qui nous servira à caractériser la largeur de raie.

Nous avons trouvé :

$$T_2 = 2,5 \cdot 10^{-10} \text{ sec.}$$

Le T_2 déduit de la largeur à mi-hauteur en admettant que la raie est exactement lorentzienne serait $2,3 \cdot 10^{-10}$ sec.

Conclusion. — Les expériences décrites dans ce chapitre montrent concrètement l'emploi que l'on peut faire de nos méthodes de mesure des moments. On peut noter que le domaine d'application n'est pas le même pour les deux méthodes. La mesure par analyse harmonique demande des raies *étroites* de façon que le balayage puisse être d'un ordre de grandeur très supérieur à la largeur de raie.

La mesure sur la courbe de dispersion ne s'applique pas aux formes voisines de celle de Lorentz. En résonance électronique, ce sont les raies étroites (fortement rétrécies par échange) qui ont cette forme ; le domaine d'application de la mesure sur la courbe de dispersion est donc celui des raies *assez larges*.

L'exposé des résultats nous a permis de plus de montrer ce que peut apporter la mesure des moments à l'étude des formes de raie (vérification des théories, évaluation du couplage d'échange, dosages des centres paramagnétiques) dans des cas divers de résonance électronique.

CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons obtenu des résultats nouveaux dans trois directions différentes.

Amélioration du spectrographe. — Nous avons stabilisé le klystron alimentant le spectrographe selon le montage de Pound. Nous avons par ailleurs proposé l'emploi de ce montage lui-même, d'une part comme spectrographe autodyne à haute sensibilité, d'autre part comme dispositif de mesure du Q et du coefficient de couplage des cavités.

Mesure des moments. — Nous avons imaginé deux méthodes nouvelles pour mesurer les moments d'une raie ; nous en avons établi la théorie complète et mené à bien la réalisation.

Application à la résonance électronique. — Nous avons fait la preuve de l'intérêt de ces nouvelles méthodes en les appliquant avec succès à l'étude de plusieurs raies de résonance électronique.

— L'étude du charbon a mis en lumière l'application possible de la mesure des moments au dosage des centres paramagnétiques.

— L'étude du DPPH nous a permis d'identifier les interactions qui déterminent la forme de raie ; nous avons prouvé qu'en solution ce sont le couplage hyperfin et le couplage d'échange qui sont prépondérants.

— L'étude du sulfate de manganèse nous a permis de contrôler les formules de Van Vleck.

Nos méthodes pourront d'ailleurs être utiles dans des domaines autres que la résonance électronique (autres branches de la spectroscopie, étude des phénomènes aléatoires et mesure des moments de leurs fonctions de distribution. ...). La « mesure sur les ailes de la courbe de dispersion » deviendra « la mesure sur les ailes de la conjuguée par les formules de Kramers-Kronig ». Dans le cas où l'on ne dispose pas naturellement de cette conjuguée, on pourra peut-être réaliser la mesure à l'aide d'une machine analogique, utilisant le fait que dans un réseau électrique, l'amplitude et la phase sont liées par les formules de Kramers-Kronig (Murakami, Corrington, 1948).

BIBLIOGRAPHIE

Abragam (A.). — 1955 : *Cours du C. E. A.*, **1** et **2** (C. E. N., Saclay) ; 1956 : *Cours du C. E. A.*, **4** (C. E. N., Saclay), *a*) 132 ; *b*) 147.

Anderson (P. W.). — *Journal of the Phys. Soc. Japan*, 1954, **9**, 316.

Anderson (P. W.) et Weiss (P. R.). — *Rev. Mod. Phys.*, 1953, **25**, 269.

Angot (A.). — *Compléments de mathématiques à l'usage des ingénieurs*, 1949, 328.

Bagguley (D. M. S.) et Griffiths (J. H. E.). — *Proc. Phys. Soc.*, 1952, **65** A, 594.

Bennet (J. E.), Ingram (D. J. E.) et Tapley (J. G.). — *Journ. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 215.

Benzie (R. J.). — *Proc. Phys. Soc.*, 1951, **64** A, 507.

Berthet (G.). — *a*) *Onde électrique*, 1955, **35**, 489 ; *b*) *C. R.*, 1955, **240**, 57 ; *c*) *C. R.*, 1955, **241**, 1730 ; *d*) *Cahiers de Physique*, 1956, **67**, 6 ; *b*) *Arch. Sci.*, 1956, **9**, 92.

Bloembergen (N.) et Pound (R. V.). — *Phys. Rev.*, 1954, **95**, 8.

Bloembergen (N.), Purcell (E. M.) et Pound (R. V.). — *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 679.

Bloembergen (N.) et Wang (S.). — *Phys. Rev.*, 1954, **93**, 72.
Castle (J. G.). — *Phys. Rev.*, 1953, **92**, 1063.
Dicke (R. H.). — *Phys. Rev.*, 1954, **93**, 99.
Dicke (R. H.) et Romer (R. H.). — *Rev. Sci. Instr.*, 1955, **26**, 915.
Eschenfelder (A. H.) et Weidner (R. T.). — *Phys. Rev.*, 1953, **92**, 869.
Faïn (V. M.). — *Journ. Phys. Exp. Theor. U. R. S. S.*, 1957, **32**, 607, ou : *Soviet Phys.*, 1957, **5**, 501.
Feher (G.). — *B. S. T. J.*, 1957, **36**, 449.
Gabillard (R.). — *Arch. Sci.*, 1956, **9**, 316.
Gabillard (R.) et Martin (J.-A.). — *C. R.*, 1954, **238**, 2307.
Giraud (M.). — Diplôme d'études supérieures, Paris, 1954.
Gorter (C. J.), Van der Marel (L. C.) et Bölger (B.). — *Physica*, 1955, **21**, 103.
Grivet (P.). — *C. R.*, 1951, **233**, 397.
Hahn (E. L.). — *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 297 et **80**, 580.
Hervé (J.). — *a*) *C. R.*, 1955, **241**, 746 ; *b*) *C. R.*, 1955, **241**, 794 ; *a*) *C. R.*, 1957, **244**, 1475 ; *b*) *C. R.*, 1957, **244**, 1182 ; *c*) *Arch. Sci.*, 1957, **10**, 114 ; *d*) *C. R.*, 1957, **245**, 653 ; *C. R.*, 1958, **246**, 262.
Jeanpierre. — *Thèse Paris*, 1955.
Kramers. — *Atti del Congreso internationale dei Fisici* (Como), 1927.
Kronig (R. de L.). — *Journ. Opt. Soc. Amer.*, 1926, **12**, 547 ; *Physica*, 1939, **6**, 33.
Leibrecht. — Non publié.
Martin (J. A.). — *Diplôme d'études supérieures*, Paris, 1954.
Montgomery (C. G.). — *Technique of Microwave Measurements* (McGraw Hill), *a*) 58 ; *b*) 570 ; *c*) 300.
Murakami (T.) et Corrington (M. S.). — *R. C. A. Rev.*, 1948, **9**, 602.
Pake (G. E.) et Purcell (E. M.). — *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 1184.
Portis (A. M.). — *Phys. Rev.*, 1953, **91**, 1071.
Portis (A. M.) et Kip (A. F.). — *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1953, **28**, 9.
Pound (R. V.), 1947. — Reference Montgomery, 1947 *a*.
Purcell (E. M.). — *Phys. Rev.*, 1946, **69**, 681.
Scharfman (H.). — *P. I. R. E.*, **44**, 1956, 1456.
Schneider (E. E.) et England (T. S.). — *Physica*, 1951, **17**, 221.
Sternberg (M.). — *C. R.*, 1955, **240**, 990.
Strandberg (M. W. P.), Tinkham (M.), Solt (I. H.) et Davis (C. F.). — *Rev. Sci. Instr.*, 1956, **27**, 596.
Uebersfeld (J.). — *Thèse Paris*, 1955.
Van Vleck (J. H.). — *Phys. Rev.*, 1940, **57**, 426 ; *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 1168.
Van Wieringen (J. S.). — *Faraday Soc. Discussion*, 1955, **19**, 118.
Vladimirsky (K. V.). — *Nuclear Instruments*. North Holland Publishing Co. (Amsterdam), 1957, 329.
Waller (I.). — *Zeits. f. Phys.*, 1932, **79**, 380.
Warnecke (R.). — *Onde électrique*, 1954, **325**, 323.

Imprimé avec les *Annales de Physique*. *Le Gérant* : G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1960, 1er TRIMESTRE, No D'ORDRE 3380. MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, No 4056. — 3-1960.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA STIMULATION DE LA PHOSPHORESCENCE PAR L'INFRA-ROUGE [1]

Par Germaine CURIE

SOMMAIRE

Chapitre Premier

Spectres de stimulation de divers corps phosphorescents : SrS, ZnS, etc.

ZnS(Cu, Pb), sensibilisé à l'I. R. par le plomb, donne une bande de stimulation dont le maximum est à 1,3 μ. ZnS(Cu), exempt de plomb, est beaucoup moins sensible à l'I. R. et les monochromateurs à prismes utilisés précédemment n'avaient pas permis d'en tracer le spectre de stimulation : ils étaient insuffisamment lumineux. En utilisant un réseau concave de Rowland, la luminosité supérieure de cet appareil m'a permis d'obtenir le spectre de ZnS(Cu) : il présente la même bande à 1,3 μ qui n'est donc nullement caractéristique du plomb.

D'autres mesures ont été effectuées sur des SiO_3Ca(Pb, Mn) qui sont aussi stimulables, mais contrairement aux sulfures ne présentent pas l'effet perturbateur d'extinction par I. R.

Chapitre II

Détermination des profondeurs des pièges présents dans les corps étudiés.

La méthode des courbes de thermoluminescence a été employée pour cela.

Dans le cas des ZnS(Cu), un modèle de pièges avait été proposé selon lequel l'électron était capturé dans le champ de deux charges substitutionnelles $+ e$: en prenant pour distance de ces deux charges les positions de voisinage successives, on obtient différents groupes de pièges. En évitant soigneusement les

(1) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences physiques et soutenue le 10 juin 1959 devant la Commission d'examen.

fluctuations de la vitesse de chauffe en cours d'expérience, j'ai pu mettre en évidence tous les groupes de pièges prévus par le modèle ci-dessus.

Les silicates de calcium ont aussi présenté de nombreux groupes de pièges.

Chapitre III

Abaissement des courbes de thermoluminescence produit par une irradiation I. R. préalable.

L'étude a été faite au moyen de filtres interférentiels I. R. ; l'emploi du réseau, pourtant déjà plus lumineux que les monochromateurs à prisme (chap. Ier) ne donnait pas un abaissement appréciable.

Les pièges les plus profonds sont les moins affectés par l'I. R.

L'efficacité de vidage des pièges est maximum pour la même radiation (1,3 μ dans ZnS) qui correspond au maximum du spectre de stimulation.

Chapitre IV

Abaissement du spectre de stimulation après attente ou chauffage préalable.

Après chauffage au-delà d'une certaine température (120° C pour ZnS(Cu, Pb)), aucune stimulation n'apparaît plus par 1,3 μ. Pourtant les pièges sont loin d'être vidés après cet échauffement.

Conclusions

Plusieurs hypothèses sont envisagées successivement pour décrire l'action de l'I. R. sur les ZnS et le rôle sensibilisateur du plomb. L'ensemble des résultats peut s'interpréter en admettant que l'I. R. amène les ions soufre sur un niveau métastable (transition intrabande dans la bande de valence).

INTRODUCTION

Au cours de cette introduction, l'on décrira d'abord les différents phénomènes qui se produisent lors de l'action d'une radiation de grande longueur d'onde sur un corps phosphorescent, ainsi que leur interprétation selon les idées actuelles. Cet exposé sera suivi d'une brève discussion des difficultés rencontrées ; le présent travail a été entrepris pour tenter d'éclaircir certaines de ces difficultés.

Modèle de cristal phosphorescent. — Le schéma des bandes, actuellement admis pour décrire les phénomènes de phosphorescence dans les sulfures de zinc ainsi que dans de très nombreux autres cristaux, est rappelé figure 1.

On figure d'abord la *bande de valence* (BV) et la *bande de conductibilité* (BC) du cristal de base. Dans un sulfure de zinc, la BV est identifiée, en première approximation, avec la bande des électrons de valence du soufre, tandis que l'excitation d'un électron sur la BC traduit son arrivée sur un niveau, normalement vide, du métal zinc. La distance de ces deux bandes correspond à la limite d'absorption fondamentale, qui dans les ZnS est de 3,7 eV.

Sur ce schéma, l'on porte les *centres luminogènes* (*c*) et les *pièges à électrons* (*p*). L'activateur cuivre produit dans les ZnS(Cu) des centres cuivre verts, à une hauteur d'environ 1,3 eV au-dessus de la bande de valence. L'émission luminescente intervient lors de la recombinaison radiative des électrons de conductibilité avec les trous situés dans les centres cuivre vidés par l'excitation.

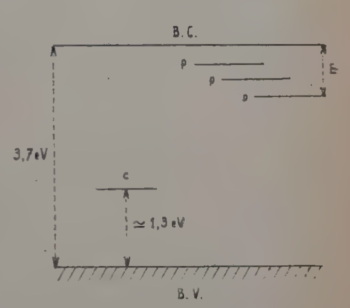


Fig. 1. — Niveaux d'énergie intervenant lors de la photoluminescence des sulfures phosphorescents.

La capture d'un électron de conductibilité par l'un des pièges entraîne un retard dans l'émission lumineuse : celle-ci ne peut avoir lieu qu'une fois l'électron libéré du piège par absorption d'une énergie d'activation thermique ou optique.

S'il s'agit d'une activation thermique, l'énergie nécessaire étant empruntée au milieu cristallin environnant le piège, il y a *phosphorescence*. La durée de vie moyenne τ de l'électron dans le piège est donnée (Mott) par une loi de la forme :

$$\frac{1}{\tau} = s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \qquad s : \text{const.}$$

Le temps écoulé entre l'excitation du sulfure et l'émission lumineuse de phosphorescence est de l'ordre de grandeur de τ (à moins qu'il n'y ait eu *recapture* de l'électron libéré d'un premier piège), de sorte que l'analyse du déclin de la phosphorescence permet de remonter aux *profondeurs* E des différents pièges. L'étude de la thermoluminescence permet aussi d'atteindre ces profondeurs. De nombreux auteurs ont effectué des travaux sur ces questions et les résultats obtenus se recoupent convenablement. C'est ainsi que dans les ZnS(Cu), l'on trouve :

a) un groupe de pièges autour de E $\sim$ 0,28 eV, numériquement très important mais dont la vie τ n'est que de 10^{-3} seconde environ à température ordinaire : par suite ce groupe sera déjà vide et ne contribuera pas à la phosphorescence, ni à la stimulation I. R., au cours de nos expériences ;

b) divers groupes de pièges, sur lesquels nous reviendrons, dont les profondeurs varient de 0,5 à 0,8 eV, correspondant à des durées de vie à température ordinaire comprises entre la seconde et la journée : aussi ce sont ces derniers qui nous intéresseront.

Stimulation infra-rouge [7] [11] [35]. — Considérons un corps phosphorescent préalablement excité et possédant par suite de nombreux pièges remplis. Soumettons-le alors à une irradiation de grande longueur d'onde, telle que le quantum $h\nu$ soit de l'ordre de la profondeur des pièges et non de celle des centres : dans la majorité des corps phosphorescents, cette condition caractérise des radiations se trouvant dans le rouge et l'infra-rouge proche.

L'effet à prévoir d'une telle irradiation est une flambée de luminescence, due à la libération dans la bande de conductibilité d'un grand nombre d'électrons en provenance des pièges, suivie de la recombinaison avec les centres luminogènes d'une certaine proportion d'entre eux. Si l'irradiation infra-rouge se poursuit, cette stimulation *(accélération)* de la phosphorescence se maintient tant qu'il reste des pièges à vider, puis s'éteint.

Ce phénomène est effectivement observé expérimentalement, mais il est relativement faible dans la majorité des ZnS(Cu) : car il s'accompagne d'un phénomène antagoniste important d'extinction. Les phosphores sensibles à l'infra-rouge comportent en général un activateur auxiliaire : ZnS(Cu, Pb), SrS(Ce, Sm)... La couleur de l'émission lumineuse sous excitation d'un SrS(Ce, Sm), ainsi que sous stimulation, est celle due à l'activateur principal cérium, mais la stimulabilité est due à l'activateur auxiliaire samarium, appelé aussi pour cette raison *sensibilisateur.*

Extinction de la luminescence par infra-rouge. — Considérons maintenant un ZnS(Cu) sous excitation ultra-violette et soumettons-le à une irradiation infra-rouge simultanément à l'excitation (fig. 2).

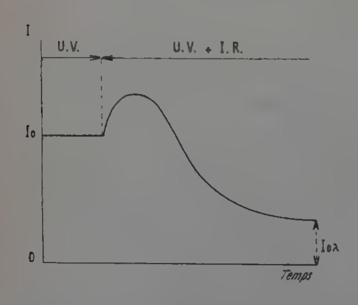


Fig. 2. — ZnS(Cu) sous excitation, soumis de plus à une irradiation infrarouge : superposition d'une stimulation (transitoire) et d'une extinction (permanente).

Dans ces conditions l'on voit apparaître une brève stimulation, suivie d'une baisse permanente de la luminance. Cette baisse est particulièrement marquée sur les sulfures, séléniures et tellurures de zinc et de cadmium. Par contre, elle nous a paru absente sur les silicates de cal-

cium que nous avons utilisés ; ceux-ci nous ont permis une étude du phénomène de stimulation, non perturbé par l'extinction.

L'effet d'extinction dans les corps phosphorescents du type ZnS a été attribué par Lenard et Maurice Curie [11] au « bouchage » des centres luminogènes par des électrons provenant des atomes de soufre, dont ils sont détachés par une sorte d'effet photo-électrique. Dans la mesure où la bande pleine peut être décrite comme la bande des électrons de valence du soufre, on peut figurer cette transition comme une activation par l'infra-rouge d'électrons de la bande de valence, montant dans les centres (P. Brauer [2]).

Cette même transition peut aussi avoir lieu par activation thermique si la température est suffisamment élevée : c'est l'*extinction thermique* de la luminescence des sulfures.

Spectres de stimulation [18]. — Pour caractériser l'efficacité de stimulation d'un corps phosphorescent par les diverses longueurs d'onde λ, on en trace généralement le spectre de stimulation. On désigne ainsi la courbe $I_\lambda(\lambda)$ qui représente l'intensité maximum de l'émission lumineuse I_λ sous stimulation provoquée par la radiation λ.

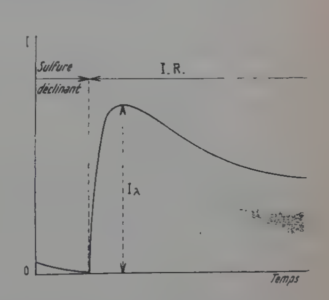


Fig. 3. — La quantité I_λ est d'un emploi commode pour caractériser le spectre de stimulation du phosphore.

On trouvera dans le chapitre premier (fig. 7 à 12) divers spectres de stimulation. Ils sont tracés en ramenant I_λ à une énergie lumineuse incidente constante pour les diverses longueurs d'onde.

Dans le cas des ZnS(Cu), le spectre de stimulation à température ordinaire comprend une bande assez aiguë dans l'infra-rouge, avec son maximum vers 1,3 μ et une large bande vers 0,8-0,6 μ, qui s'étend du côté des courtes longueurs d'onde jusque dans le domaine des radiations capables d'exciter le sulfure. C'est surtout la bande infra-rouge qui est susceptible de corrélation avec le vidage optique des pièges responsables de la phosphorescence visible et c'est elle qui a été étudiée dans ce travail (1).

(1) Ces pièges — profondeurs comprises entre 0,5 et 0,8 eV — sont liés aux centres *verts* [8] : l'émission bleue est peu persistante. Browne a montré [4] que l'I. R. à 1,3 μ ne produit de stimulation que pour l'émission verte.

A la température de l'air liquide, on voit apparaître une stimulation par 2,5-3 µ (Lambe et Klick [28], Garlick et Browne [4]), pour laquelle on peut proposer une corrélation avec le groupe des pièges peu profonds ($E \sim 0{,}28$ eV), groupe qui se trouve vide lors des conditions habituelles de la stimulation à température ordinaire.

Spectres d'extinction. — Reportons-nous maintenant à la figure 2, qui montre l'existence d'une extinction permanente des sulfures sous excitation lorsqu'ils sont soumis de plus à l'action de la radiation infra-rouge λ. La quantité :

$$\frac{I_0 - I_{0\lambda}}{I_0}$$

définit le *coefficient d'extinction*. En le portant en fonction de λ, on trace les spectres d'extinction.

Il semble que les radiations particulièrement efficaces pour stimuler un sulfure soient également particulièrement efficaces pour l'éteindre : le spectre d'extinction des ZnS comprend lui aussi deux bandes, l'une vers 1,3 µ, l'autre vers 0,8-0,6 µ. Les maxima des deux spectres sont-ils situés exactement aux mêmes longueurs d'onde ? Il le semble bien.

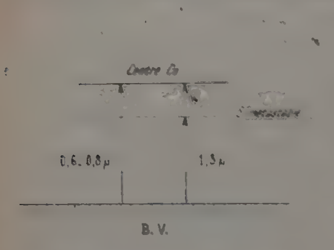


Fig. 4. — Extinction des sulfures de zinc directe (par 0,8-0,6 µ) et par échelons (1,3 µ).

I. Broser et R. Broser-Warminsky [3] ainsi que Bube [5] et Futihasi [42], ont montré que l'extinction par 1,3 µ nécessite une activation thermique : très nette à température ordinaire, l'extinction croît encore quand la température s'élève et par contre est insignifiante au-dessous de — 100° C.

Tandis que la radiation 0,8-0,6 µ amènerait directement les électrons de la bande soufre à boucher les centres luminogènes, la radiation 1,3 µ les amènerait dans un *niveau métastable des ions soufre* dans le réseau : une énergie d'activation thermique W (d'environ 0,4 eV) serait nécessaire pour le bouchage des centres à partir de ce niveau (fig. 4).

L'hypothèse d'un état métastable liée aux ions S, permettant une transition par échelons, avait déjà été faite par ailleurs pour rendre compte de l'action extinctrice des radiations infra-rouges sur l'*électrophotoluminescence* (effet Gudden et Pohl) : un champ électrique permettrait alors le bouchage des centres à partir du niveau métastable postulé (M. Curie [11], F. Vigean et D. Curie [45]).

Discussion de certaines difficultés. — « Profondeur optique » et « profondeur thermique » des pièces. — Expérimentalement, il est très difficile d'associer à coup sûr une bande de stimulation optique déterminée à un groupe de pièges d'une certaine profondeur.

Tout d'abord, dans un cristal ionique l'énergie I nécessaire pour vider un niveau localisé optiquement est supérieure à l'énergie E nécessaire pour provoquer la même transition par activation thermique. Cela s'établit au moyen d'un raisonnement bien connu dû à Mott et Gurney, basé sur le principe de Franck et Condon [29] [30].

Une activation optique s'effectue à configuration fixe des ions, tandis que lors d'une activation thermique les ions ont le temps de se déplacer durant la transition.

Lorsque l'activation mène sur un niveau localisé, on observera une bande d'absorption autour de la fréquence ν définie par :

$$h\nu = \mathrm{I}.$$

C'est le cas pour le piège $^3P_0$ du thallium dans KCl(Tl), pour lequel on a (Johnson et Williams [24]) :

$$h\nu = 1{,}07 \text{ eV} \qquad \mathrm{E} = 0{,}67 \text{ eV}.$$

Mais lorsque l'activation mène dans la bande de conductibilité, l'absorption d'un quantum $h\nu$ peut mener à une hauteur quelconque dans cette bande : I n'est plus alors que le *seuil de la bande d'absorption optique.*

Le tableau ci-dessous donne les valeurs de I, fournies par le calcul, correspondant aux valeurs de E mises en évidence expérimentalement (déclin de la phosphorescence et thermoluminescence) dans ZnS(Cu) [8].

Tableau I

Profondeurs optiques I et thermiques E des différents groupes de pièges dans ZnS(Cu), *ainsi que leurs vies à température ordinaire* τ.

E	τ	I
0,28 eV	10^{-3} sec	0,38 eV
0,50 »	1/2 sec	0,60 »
0,57 »	10 sec	0,67 »
0,61 »	30 sec	0,73 »
0,63 »	1 min	0,75 »
0,68 »	10 min	0,80 »
0,72 »	3/4 h	0,84 »
0,82 »	1 j	0,96 »

Remarque. — Pour les centres colorés dans les halogénures alcalins, le rapport I/E paraît plus grand que dans ZnS : c'est ainsi que la bande d'absorption F dans NaCl, située vers 0,46 μ, correspond à :

$$h\nu = I = 2{,}7 \text{ eV}$$

tandis que l'énergie d'activation thermique serait (I. Parfianovitch [33]) :

$$E = 1{,}7 \text{ eV}.$$

Le rapport I/E est 1,6 environ.

Selon une idée fréquemment admise, ce rapport devrait être de l'ordre de grandeur de 2. C'est là une idée un peu simpliste : il n'est pas exclu qu'il atteigne 2 dans certains cas ; mais, même pour les halogénures alcalins, il est notablement inférieur et d'après le tableau précédent, il serait encore plus petit pour ZnS dont la liaison renferme un pourcentage important de caractère covalent.

Considérons le groupe de pièges à la profondeur E = 0,28 eV ; il peut s'interpréter selon le modèle hydrogénoïde, l'électron capturé gravitant autour d'une charge substitutionnelle $+e$ dans le réseau. Ce modèle permet de calculer E et I en fonction de la constante diélectrique statique K du sulfure, de la constante diélectrique en haute fréquence K_0, ainsi que d'une « constante diélectrique effective » K_{eff} intermédiaire entre K et K_0. Il vient ainsi :

$$E = \frac{R}{K_{eff}^2} \qquad I = \frac{R}{K_{eff}K_0}.$$

R = 13,5 eV constante de Rydberg. Dans ZnS :

$$K = 8{,}3 \qquad K_0 = 5{,}07 \qquad K_{eff} = 6{,}93.$$

Le rapport I/E est ainsi :

$$\frac{I}{E} = \frac{K_{eff}}{K_0} \sim \frac{7}{5}.$$

Considérons maintenant les groupes de pièges plus profonds, responsables de la phosphorescence visible de longue durée. Ils peuvent s'interpréter en supposant l'électron capturé dans le champ de deux charges substitutionnelles $+e$ A et B ; les profondeurs successives :

$$E = 0{,}82 \text{ eV}, \qquad E = 0{,}72 \text{ eV}, \qquad E = 0{,}68 \text{ eV, etc.}$$

s'obtiennent en choisissant comme valeurs successives de la distance r_{AB} entre ces deux charges les distances entre premiers, deuxièmes, troisièmes voisins, etc. [8]. En première approximation l'on a :

$$E \sim \frac{R}{K_{eff}^2} + \frac{e^2}{Kr_{AB}}$$

le terme e^2/Kr_{AB} traduit la perturbation apportée au piège $E = R/K^2_{eff}$ quand on approche une seconde charge $+e$ à la distance r_{AB}. A cette approximation la même perturbation s'applique à I, de sorte que la différence I — E varie peu avec la profondeur des pièges considérés.

Relation entre le spectre de stimulation et la profondeur optique des niveaux vides par l'infra-rouge. — Le tableau précédent montre que *la radiation* $\lambda = 1{,}3\ \mu$ ($h\nu \sim 0{,}95$ eV) *est énergétiquement capable de vider les pièges* figurant dans ce tableau.

Mais la relation entre le spectre de stimulation I_λ et les niveaux vidés n'est pas nécessairement simple.

Les spectres de stimulation sont d'un emploi commode expérimentalement, mais ils suggèrent une notion fausse de la « profondeur optique » des pièges : quand I_λ a son maximum pour la fréquence ν_0, on est tenté de conclure à l'existence d'un groupe de pièges de profondeur optique $h\nu_0$.

L'association de la profondeur optique I au maximum $h\nu_0$ du spectre de stimulation impliquerait un maximum aigu de l'efficacité de vidage du piège I par la radiation ν_0 telle que $h\nu_0 = I$ (« résonance »).

En réalité, le spectre de stimulation I_λ se déduit de la répartition $n(I)dI$ des niveaux vidés par une relation complexe, de la forme :

$$I_\lambda(\nu) = \int_0 e(I, \nu)n(I)dI.$$

Nous appelons *efficacité de vidage des pièges* $e(I, \nu)$ de profondeur I par la radiation ν la proportion de pièges vidés en un temps donné par un flux lumineux donné de cette radiation. $e(I, \nu)$ nous paraît d'un intérêt théorique plus grand que le spectre de stimulation.

L'affaissement des courbes de thermoluminescence après irradiation stimulante (chap. III) permet d'obtenir des renseignements sur cette efficacité de vidage.

Observons enfin qu'il existe dans les semi-conducteurs phosphorescents des niveaux donneurs plus profonds que les pièges (profondeur supérieure à 1 eV dans les ZnS), susceptibles également d'être vidés par une radiation d'énergie suffisante. Ces donneurs jouent rarement un rôle important dans les phénomènes de phosphorescence ; toutefois, leur existence résulte de l'étude des phénomènes de photoconductibilité (A. Rose), de la variation du niveau de Fermi dans les sulfures avec la concentration et la température (N. Arpiarian), de la nécessité d'alimenter en électrons la bande de conductibilité lors de l'électroluminescence (D. Curie).

Le vidage de ces niveaux pourra contribuer à la stimulation ; et l'on a une explication des résultats de Garlick, Bull et Mason [6] [18], ainsi que d'autres auteurs, qui ont mis en évidence une « somme de lumière

optique » incluse dans le phosphore supérieure dans certains cas à la « somme de lumière thermique ».

Mais lorsqu'on irradie un sulfure de zinc dans la bande I. R. à 1,3 μ, les photons incidents sont tout juste assez énergétiques pour être capables de vider les pièges, comme l'a montré le tableau précédent. Il semble donc peu probable qu'ils soient capables de vider ces niveaux donneurs. Il n'en serait pas de même par irradiation dans la bande à 0,6-0,8 μ.

Y a-t-il réellement action de l'infra-rouge sur les pièges ? — Un coup d'œil sur le spectre de stimulation (fig. 8) et sur la courbe de thermoluminescence (fig. 16) d'un même « phosphore » montre qu'à une distribution des pièges complexe paraît correspondre une bande unique (non résoluble) du spectre de stimulation.

Aussi a-t-on pu se demander s'il y a vraiment corrélation entre la stimulation infra-rouge et le vidage des pièges. Ce point de vue a été développé au Colloque de Luminescence de Paris (mai 1956) ainsi que dans divers travaux publiés ces dernières années dans *Physical Review*, par H. Kallmann et ses élèves [25].

Kallmann admet qu'un phosphore pour être stimulable doit posséder une « somme de lumière » incluse dans les pièges profonds suffisamment élevée ; mais cette condition est pratiquement toujours remplie ; parmi les sulfures ZnCdS, les plus fortement stimulables n'étaient pas ceux qui présentaient le plus grand nombre d'électrons piégés. Il fait même l'hypothèse suivant laquelle *la libération des électrons piégés aurait lieu, sous I. R., comme en absence d'I. R., principalement par activation thermique.*

Les sulfures de zinc les plus stimulables étaient ceux pour lesquels la somme de lumière fournie par stimulation se rapprochait le plus de celle emmagasinée dans les pièges (dans les expériences de Kallmann, elle ne la dépassait jamais). Il s'ajoute donc une deuxième condition nécessaire à la stimulabilité : la probabilité de recombinaison radiative doit être élevée.

Le rôle du sensibilisateur plomb dans les ZnS(Cu, Pb) *serait d'introduire des centres à forte probabilité de transition radiative* : l'action de l'infrarouge, qui produit des trous dans la bande de valence, serait de venir vider ces centres, leur permettant d'intervenir dans les recombinaisons radiatives, d'où la stimulation.

Mes expériences paraissent bien montrer qu'il y a en fait vidage optique des pièges. Mais elles appuient l'idée de Kallmann sur le rôle du sensibilisateur plomb.

CHAPITRE PREMIER

Spectres de stimulation.

Pour tracer les spectres de stimulation, les auteurs utilisent le plus souvent des monochromateurs à prismes de quartz, que l'on trouve aisément dans le commerce. Ayant pu disposer d'un réseau métallique concave de Rowland, je gagnais considérablement en dispersion et en luminosité.

Quelques spectres ont été aussi obtenus au moyen de filtres interférentiels pour l'infra-rouge. Mais ces filtres ont été surtout utilisés dans la suite de cette étude.

1) **Montage à réseau.** — Ce réseau — gravé à Baltimore en 1887 — porte 566 traits au millimètre, tracés sur une longueur totale de

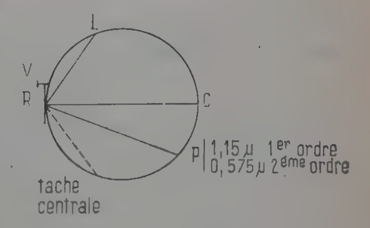


Fig. 5. — Schéma de montage du réseau de Rowland.

L lampe à infra-rouge.
R réseau de centre de courbure C.
P position de la plaque phosphorescente.

8 cm. La hauteur des traits est de 4 cm environ.

Le rayon de courbure du réseau est de 3 m.

La source d'infra-rouge utilisée est une lampe Philips de 150 watts à ruban de tungstène ampoule de quartz, fonctionnant sous 15 volts, 10 ampères.

La figure 5 schématise l'installation.

J'étudiais l'action sur le « phosphore » des longueurs d'onde comprises entre 0,8 μ et 1,5 μ. Il s'agissait du spectre du premier ordre. La plaque phosphorescente P était placée sur le cercle de Rowland pour la radiation moyenne 1,15 μ. Une vis V permettait alors de faire tourner le réseau autour de son centre pour faire défiler les diverses longueurs d'onde I. R. sur le produit.

Étalonnage du réseau. — S'effectuait au moyen du spectre visible du deuxième ordre, fourni par une série de lampes (Hg, Cd, Xe, etc.) placée en L. Si en P arrivait la radiation visible λ_{vis}, il y tombait aussi la radiation $\lambda_{IR} = 2\lambda_{vis}$ du spectre de premier ordre. Dans les conditions d'emploi du réseau, le spectre fourni par celui-ci n'est pas rigoureuse-

ment normal; néanmoins il s'en écartait très peu dans la bande des longueurs d'onde utilisées.

Pour réaliser la stimulation, on arrête l'ultra-violet des ordres supérieurs, et le visible du deuxième ordre, à l'aide d'un verre rubéral, qui laisse passer uniquement l'infra-rouge de 0.85 μ à 3 μ environ.

Dispersion du réseau. — A l'aide du spectre visible du deuxième ordre, on a pu déterminer la dispersion des longueurs d'onde reçues par le phosphore.

Celui-ci était placé derrière une fente verticale de 1 cm : l'intervalle des longueurs d'onde pénétrant par la fente $\Delta\lambda$ était inférieur à 100 Å (70 Å environ).

Pour observer la stimulation de ZnS Cu, peu sensibles à l'infra-rouge, on a été amené à utiliser une fente de largeur atteignant 10 cm : le $\Delta\lambda$ était alors 700 Å ; la largeur (à la base) de la bande de stimulation étudiée étant d'environ 4 000 Å, ceci permettait néanmoins de reconnaître la forme de cette bande et de déterminer la position de son maximum.

Réception de la lumière émise par stimulation. — Elle était reçue par un photomultiplicateur EMI à 11 étages, fonctionnant sur une alimentation stabilisée de 1 750 volts en fonctionnement normal. Le signal débite dans un galvanomètre Zernicke, branché directement sur le multiplicateur.

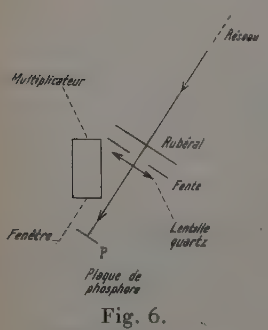


Fig. 6.
Détail du montage.

Détermination de l'énergie lumineuse incidente. — L'énergie tombant sur le produit (c'est-à-dire après diffraction par le réseau, traversée du rubéral et de la lentille de focalisation) était mesurée au moyen d'une pile thermoélectrique de Moll, très sensible, branchée sur un galvanomètre Carpentier. Cette énergie était déterminée une fois pour toutes pour les diverses longueurs d'onde obtenues en faisant tourner le réseau.

Les déviations observées du galvanomètre Zernicke au moment de la stimulation ont été de la sorte corrigées et rapportées à une énergie lumineuse *incidente* constante pour les diverses longueurs d'onde. On aurait pu aussi donner les spectres de stimulation à nombre de photons incidents constant : ceci ne modifie pas essentiellement leur allure. Le mieux aurait été de rapporter ces spectres à énergie *absorbée* constante (ou nombre de photons) ; mais à l'heure actuelle on ne dispose pas de données suffisantes sur l'absorption infra-rouge des ZnS pour tenter une telle correction.

2) **Résultats.** — A) Pour tester l'appareil, on a d'abord tracé le spectre de stimulation d'un sulfure très sensible à l'infra-rouge SrS(Ce, Sm) — employé par l'Armée pour les signaux par infra-rouge — ; et l'on a retrouvé la bande bien connue, due à l'activation du niveau :

$$Sm^{++} \rightarrow Sm^{+++} + e \text{ excité}$$

dont le maximum est sensiblement à 1 μ [18] [27].

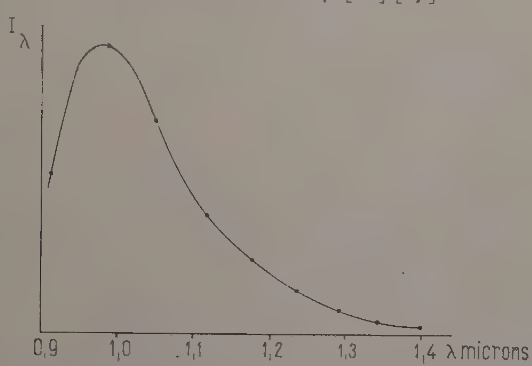


Fig. 7. — Spectre de stimulation d'un SrS(Ce, Sm) irradié au Wood.

B) ZnS(Cu, Pb). — G. Fonda [14] a montré en 1946 que l'adjonction de plomb à des ZnS(Cu) permet de réaliser des sulfures de zinc très sensibles à la stimulation infra-rouge. Alors que l'optimum de concentration en cuivre des ZnS(Cu) correspond à $7 \cdot 10^{-5}$ de cuivre, il convient d'incorporer 2 à 5 p. 100 de plomb pour réaliser une bonne sensibilisation. Telle est du moins la concentration en plomb dans le sulfure avant calcination, la proportion de plomb ayant pénétré dans le sulfure cristallisé au cours de la calcination étant très faible (parfois même nulle). Le grand rayon des atomes de plomb paraît expliquer cette grande difficulté d'introduction dans le réseau et la nécessité d'utiliser d'aussi fortes doses.

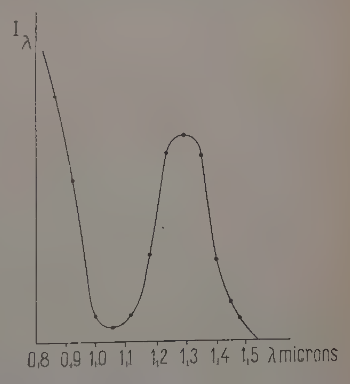


Fig. 8. — Spectre de stimulation de ZnS(Cu, Pb) oxydé, irradié au Wood.

Les ZnS(Cu, Pb) étudiés ici ont été préparés au Laboratoire par M. E. Grillot. Ils renfermaient, en grammes par gramme de ZnS : $7 \cdot 10^{-5}$ Cu, 3 p. 100 $(NO_3)_2Pb$, 3 p. 100 NaCl ajouté comme fondant ; température de calcination : 1 150°.

Je disposais de deux échantillons, l'un oxydé au cours de la calcination, l'autre non oxydé (mais sans non plus avoir particulièrement éliminé l'oxygène) ; ils fournissaient des spectres de stimulation assez peu différents.

Ces deux sulfures ont été d'abord insolés pendant 1/2 heure au Wood, puis laissés décliner à l'obscurité pendant 7 heures ; il faut de longues durées d'attente pour que le déclin de la phosphorescence normale ne vienne pas perturber gravement les mesures de stimulation (cf. fig. 3). Au bout de ces 7 heures avait lieu la détermination du spectre de stimulation.

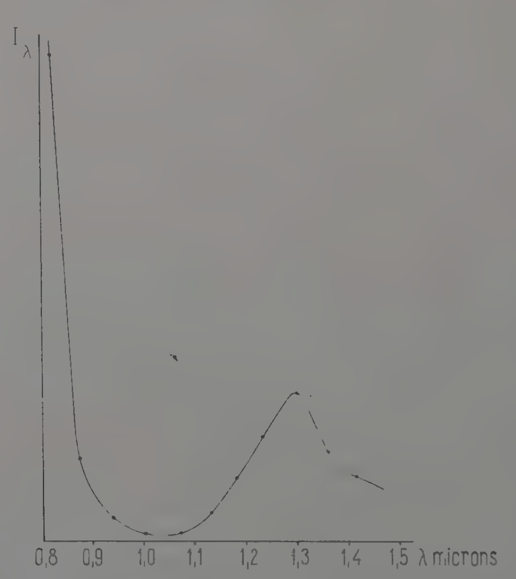


Fig. 9. — Spectre de stimulation de ZnS(Cu), oxydé, irradié au Wood.

C) ZnS(Cu). — M. E. Grillot avait bien voulu me fournir également deux échantillons de ZnS(Cu), l'un oxydé, l'autre non oxydé, identiques aux précédents par leur base ZnS, leur concentration en cuivre et leur calcination, n'en différant que par l'absence du sensibilisateur plomb.

Ces sulfures sont très peu sensibles à l'infra-rouge.

On sait, cependant, depuis Lenard qu'ils présentent le phénomène de stimulation et celle-ci est aisée à observer lorsqu'on emploie une lampe rouge ou infra-rouge en irradiant le sulfure simultanément par toutes les longueurs d'onde émises. Mais elle devient très faible quand on sépare les diverses longueurs d'onde au moyen d'un monochromateur.

Garlick et Mason [18], Broser et Broser-Warminsky [3] avaient pu étudier le spectre de stimulation des ZnS *à la température de l'air liquide :* la stimulation est alors beaucoup plus intense qu'à température ordinaire.

A la température ordinaire, les monochromateurs à prisme, beaucoup moins lumineux que le réseau de Rowland, ne leur avaient pas permis d'observer une stimulation.

Je ne l'observe pas non plus en conservant le dispositif (fente de largeur 1 cm) utilisé pour les SrS(Ce, Sm) et ZnS(Cu, Pb). Mais on y parvient en sacrifiant les qualités de dispersion du réseau et utilisant une fente de largeur 10 cm, la lentille cylindrique étant alors remplacée par une grosse lentille sphérique en quartz faisant converger sur la plaque de phosphore P toutes les radiations passant par cette fente.

L'intensité de stimulation des ZnS(Cu) non sensibilisés au plomb est 10 à 20 fois plus faible que celle des ZnS(Cu, Pb), toutes autres choses égales, mais les *spectres de stimulation obtenus présentent identiquement la bande à* 1,3 μ. ainsi que le trou vers 1,05 μ. *Cette bande n'est donc nullement caractéristique du plomb et se trouve simplement amplifiée par lui.* Ceci contraste avec le rôle du sensibilisateur samarium dans les SrS.

a) Essais sur des oxydes phosphorescents. — Les sulfures phosphorescents sont les produits les plus fréquemment utilisés pour la stimulation. Mais ils présentent l'effet antagoniste d'*extinction* par I. R. (voir p. 366), qui vient perturber les phénomènes observés. Cet intense effet d'extinction paraît une propriété commune aux sulfures, séléniures

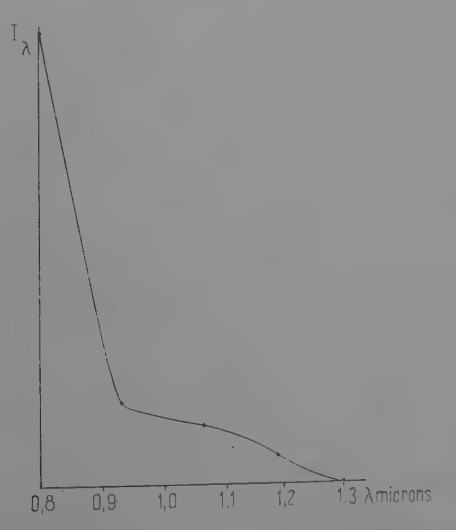


Fig. 10. — Spectre de stimulation de CaO(Sm).

et tellurures. Aussi était-il indiqué de chercher des composés ne renfermant pas S, Se ou Te, phosphorescents et stimulables par I. R., mais non éteints.

CaO(Sm) s'excite au moyen de l'arc au mercure ; il présente une émission rose. La stimulation, assez peu intense mais encore très observable, s'étudiait au moyen du dispositif utilisé pour ZnS(Cu) : fente de 10 cm et grosse lentille de quartz.

L'inconvénient des composés à base de CaO est évidemment la difficulté de les maintenir à l'abri de toute hydratation.

L'oxyde de zinc (l'introduction d'un activateur n'est pas nécessaire, il s'agit vraisemblablement de défauts physiques du réseau tels que des lacunes d'oxygène) s'excite au Wood ainsi qu'à l'U. V. de courte longueur d'onde, émettant une luminescence verte 5 450 Å (J. T. Randall [36], N. Riehl et H. Ortmann [39]). La phosphorescence visible est de très courte durée, environ 1 microseconde (Garlick et Wilkins [19]) ; mais J. Roux [40] a montré l'existence d'une faible thermoluminescence lorsqu'il chauffait un échantillon de ZnO depuis la température ordinaire jusqu'à 200° C, ce qui indique l'existence d'un petit groupe de pièges de profondeur E ~ 0,6 eV.

J'ai effectivement observé une faible stimulation I. R., en opérant aussitôt après la fin de l'excitation.

Mais les silicates phosphorescents sont apparus plus commodes à étudier.

b) Silicates de calcium activés au plomb et au manganèse [1] [31]. — Ils nous ont été aimablement fournis par M. le Professeur J. Janin, qui, en collaboration avec M. R. Bernard, a préparé et étudié à la Faculté des Sciences de Lyon diverses substances luminescentes à base de silicate de calcium.

Ils sont obtenus en mélangeant SiO_2 et CaO, imprégnés d'une solution aqueuse de sels des activateurs Pb et Mn, puis calcinant vers 1 100° C. Bien que l'on donne souvent SiO_3Ca comme formule de ces silicates, la réaction est rarement complète et l'on a intérêt à augmenter la proportion de silice dans le mélange (R. Bernard [1]).

Composition des silicates que j'ai utilisés :

N° 131 .	$2SiO_2.CaO$	4 p. 100 Pb	0,5 p. 100 Mn
N° 92 .	$3SiO_2.CaO$	2 p. 100 Pb	0,01 p. 100 Mn

Ces composés qui ne s'excitent pratiquement pas au Wood ont une belle fluorescence lorsque excités par la radiation 2 537 Å du Hg et sont parfois utilisés dans les tubes fluorescents. Il s'agit d'un phénomène caractéristique de sensibilisation à l'U. V. (Merrill et J. H. Schulman [31]) : $SiO_3Ca(Pb)$ s'excite au moyen de la radiation 2 537 Å, avec

une émission dans l'ultra-violet (maximum vers 3 550 Å), s'étendant jusqu'à 4 600 Å. $SiO_3Ca(Mn)$ a une luminescence jaune-orangé qui s'excite aux rayons cathodiques mais non à l'U. V. Lorsque les deux activateurs sont présents simultanément, le plomb outre sa propre émission agit comme sensibilisateur du manganèse (transferts Pb → Mn) pour l'excitation ultra-violette.

Les couleurs de fluorescence des échantillons utilisés sont respectivement, sous irradiation à la lampe Minerallight (2 537 Å) :

rose orangé pour le silicate n° 131
blanche pour le n° 92

par suite de la plus forte proportion de manganèse dans le premier.

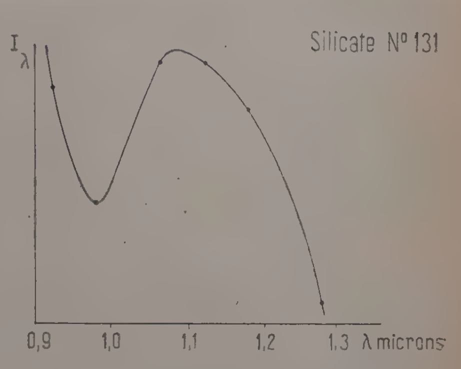


Fig. 11. — Spectre de stimulation du silicate n° 131.

Dans ces conditions d'irradiation, on n'observe pas de phosphorescence.

Mais J. Janin et R. Bernard ont montré qu'une irradiation de plus

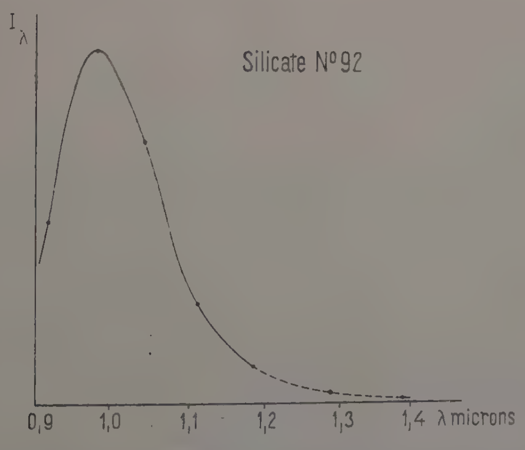


Fig. 12. — Spectre de stimulation du silicate n° 92. Irradiation par 1 850 Å. La « queue » du spectre du côté des grandes longueurs d'onde, tracée en pointillé, a été obtenue au moyen des filtres interférentiels, le réseau manquant alors de sensibilité.

courte longueur d'onde (1 850 Å) les rend phosphorescents et stimulables à l'infra-rouge.

La radiation excitatrice 1 850 Å a été produite par un arc au mercure Gallois, à fenêtre en quartz, fonctionnant sous 66 volts, 3 ampères. Sous cette excitation la fluorescence ne peut guère être observée ; mais lors de l'excitation 2 537 Å, il était possible de s'assurer qu'il n'y avait pas d'extinction par I. R., en projetant sur une fraction de la surface du corps excité un faisceau I. R. intense : on ne constatait aucun affaiblissement de la luminance de la fraction ainsi irradiée.

Même après excitation à l'arc Gallois, la stimulation n'est pas très intense : il a fallu utiliser la fente large et la grosse lentille en quartz pour l'irradiation ; durée d'attente après l'excitation : 20 minutes.

3) **Montage à filtres interférentiels pour l'infra-rouge** [22], [23], [34]. — Je disposais de 2 gammes de filtres [1], transmettant respectivement : 0,9 μ, 1,0 μ, 1,1 μ, 1,2 μ, 1,3 μ, 1,4 μ, 1,5 μ.

Caractéristiques de l'une des gammes de filtres.

Position du maximum	P. 100 transmission	Demi-largeur (à la base)
0,995	15	0,07 μ
1,105	12	0,07 »
1,21	20	0,06 »
1,285	14	0,05 »
1,385	17	0,08 »
1,50	9	0,06 »

Les filtres étaient fournis avec un verre rouge accolé ; de plus les radiations émises par la lampe à infra-rouge traversaient le rubéral avant de tomber sur le filtre : la transmission de l'écran rubéral commençant au-dessus de 0,8 μ, les harmoniques λ/2, λ/3, etc. se trouvaient automatiquement éliminés. Après traversée du filtre, l'infra-rouge venait irradier l'écran phosphorescent ; la stimulation était mesurée comme ci-dessus, au moyen du photomultiplicateur EMI.

(1) La Société d'Études et d'Applications Vide-Optique-Mécanique a bien voulu étudier et réaliser ces filtres. Leur comportement satisfaisant dans les conditions d'emploi a été vérifié au Laboratoire d'Infra-Rouge de M. le Professeur Barchewitz. Il s'agissait de filtres à l'argent : les couches semi-réfléchissantes étaient des couches d'argent déposées par évaporation, de facteur de réflexion $R \sim 0{,}90$. Le diélectrique était constitué par de la cryolithe ($n = 1{,}34$).

L'émission stimulée du « phosphore » était beaucoup plus intense qu'avec le réseau, la tension sur le photomultiplicateur a dû être réduite à 1 000 volts pour la plupart des mesures et même à 650 volts pour celles effectuées avec le sulfure sensible à l'I. R. ZnS(Cu, Pb).

Une irradiation aussi intense vidait très vite les pièges ; aussi pour chaque expérience de stimulation au moyen d'un filtre donné fallait-il répéter l'excitation du sulfure ainsi que l'attente préalable. Lorsque la stimulation était obtenue au moyen du réseau, il aurait été en principe plus correct de procéder de la sorte ; mais, en accord avec Garlick et Mason, nous avons observé que le spectre correct s'obtenait au moyen d'une seule excitation, en prenant soin de faire défiler les longueurs d'onde en commençant par les plus grandes (1,5 μ) et finissant par les plus petites (0,9 μ). De ce fait l'emploi du réseau pour tracer les spectres de stimulation était particulièrement commode.

Les mesures avec filtres ont ainsi confirmé les précédentes faites avec le réseau ; elles ont de plus permis d'étudier la stimulabilité des silicates dans une région où celle-ci était tombée à une valeur très faible, inobservable avec le réseau (fig. 12).

Les filtres s'échauffent assez fortement. Ils ne peuvent supporter une température supérieure à 80° C : c'est pourquoi l'on a jugé utile de contrôler les mesures avec une seconde gamme de filtres. De plus la première gamme dont je disposais ne comportait pas de filtre pour 0,9 μ et celui-ci s'est montré nécessaire lorsqu'on a eu tracé les spectres des figures 11 et 12 : il fallait posséder au moins un filtre en deçà du maximum de stimulabilité.

CHAPITRE II

Détermination par la méthode de thermoluminescence des profondeurs des pièges présents dans les corps étudiés.

1) **Principe de la méthode.** — L'étude de la distribution des pièges à l'aide des *courbes de thermoluminescence* (glow curves) est actuellement le procédé le plus employé pour atteindre cette distribution [37]. Moins précise que celle consistant à analyser le déclin de la phosphorescence spontanée à température constante, cette méthode est d'application plus rapide et plus commode.

Elle consiste :

a) à exciter le corps phosphorescent, à une température initiale T_i suffisamment basse pour que les pièges à étudier ne se vident pas ;

b) réchauffer ensuite le corps à une vitesse β aussi constante que possible.

Les pièges se vident, en commençant par les moins profonds ; à chaque température T, ceux dont la vie est de l'ordre d'une seconde ou fraction de seconde sont principalement responsables de la thermoluminescence observée. S'il n'y a qu'une seule profondeur de pièges, l'intensité de thermoluminescence I, très faible pour $T = T_i$, commence par croître avec T, passe par un maximum pour la *température de thermoluminescence* T^* et décroît pour s'annuler quand les pièges sont vidés. Si la distribution des pièges comprend plusieurs groupes, on observe autant de maxima qu'il y a de groupes, à condition bien entendu que ceux-ci soient suffisamment séparés.

Connaissant la température de thermoluminescence T^*, *le calcul permet d'en déduire la profondeur* E *des pièges.*

F. Urbach, qui a le premier employé cette méthode [26] [43], donne la formule numérique approximative :

$$E^{eV} = \frac{T^{*\,°K}}{500} \tag{1}$$

déduite d'expériences sur KCl(Tl) ; cette formule donne un ordre de grandeur valable pour de nombreux corps phosphorescents.

En réalité T^* dépend, non seulement de E, mais aussi de β et de *s* et la formule (1) manque souvent de précision ; il a été montré ailleurs [9] qu'on pouvait la remplacer par une relation de la forme :

$$E^{eV} = \frac{T^{*\,°K} - T_0(\beta/s)}{K(\beta/s)} \tag{2}$$

où les coefficients K et T_0 sont donnés par des graphiques.

TABLEAU II

Coefficients de la formule à appliquer pour chaque valeur de β/s.

β/s	K	T_0
10^{-8}	527	12
10^{-9}	480	10
10^{-10}	441	7
10^{-11}	408	6
10^{-12}	379	6
10^{-13}	354	5

s en sec^{-1}, β en °/sec, K en °/eV, T_0 en degrés.

Pour ZnS(Cu), où s est de l'ordre de 10^9 sec^{-1}, la formule d'Urbach : $E \sim T^*/500$ donne un bon ordre de grandeur, surtout pour les vitesses de chauffe relativement élevées $\sim 1^\circ$/sec. Mais on tend actuellement à utiliser des vitesses de chauffe plus faibles pour mieux séparer les différents groupes de pièges et être moins gêné par l'inertie de l'appareil de chauffe ; pour $\beta \sim 0^\circ01$/sec, on aurait plutôt $E \sim T^*/400$.

Ces formules ont permis de dresser le tableau des profondeurs de pièges dans ZnS(Cu), figurant page 369 (Tableau I).

2) **Appareillage.** — L'appareil que j'ai utilisé (fig. 13) a la forme d'un vase Dewar. Le corps est en maillechort d'épaisseur 4/10 mm. Le produit phosphorescent est collé sur la pastille P, de 15 mm de diamètre, soudée dans la paroi intérieure du Dewar. Il est étalé en couche mince (1/10 mm) et collé sur la pastille par un vernis transparent (silicate de sodium). La paroi extérieure porte une fenêtre en quartz en regard de la pastille, à travers laquelle on peut, soit exciter le produit, soit le stimuler par I. R., soit enfin étudier son émission.

La température du corps phosphorescent est déterminée au moyen d'un couple C cuivre-constantan, soudé au centre de la pastille P et relié à un galvanomètre mural Carpentier, convenablement shunté. Le chauffage est obtenu par l'introduction dans le Dewar d'une bougie chauffante à ruban de kantal nu, dont l'alimentation est réglable par un alternostat Ferrix et des rhéostats.

Fig. 13.
Dewar pour thermoluminescence.

L'utilisation d'un vase à double paroi a pour but d'éviter les condensations de givre sur le produit lors du refroidissement initial lorsqu'on étudie les thermoluminescences à partir de la température T_i de l'azote liquide. L'humidité est alors absorbée par P_2O_5 et il n'était pas nécessaire de faire le vide entre les parois. On dégivre la glace à l'extérieur par des lavages à l'alcool.

On procède comme suit : on verse de l'air liquide au fond du vase. On excite à saturation à la lumière de Wood (20 minutes par exemple) — s'il s'agit d'un ZnS —, en ayant soin d'interposer une cuve à sulfate de cuivre, pour éliminer les radiations rouges et infra-rouges lors de l'excitation. On maintient la température constante jusqu'au moment où l'on introduit la bougie chauffante. Après la fin de l'excitation il reste une phosphorescence qui décline avec le temps : il faut attendre que cette phosphorescence soit très affaiblie avant de déclencher la thermoluminescence.

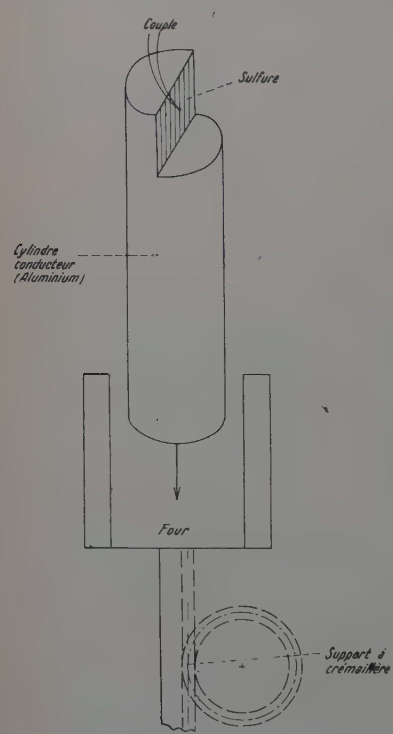


Fig. 14. — Appareil pour thermoluminescence au-dessus de la température ordinaire.

Pour étudier celle-ci, on plaçait devant la pastille de phosphore un photomultiplicateur IP22 RCA, sensible à la lumière verte, relié à un galvanomètre Zernicke à haute sensibilité. La tension appliquée au multiplicateur était de 630 à 920 volts, selon l'intensité de la luminescence à étudier.

Réglage de la vitesse de chauffe. — Pour que le chauffage soit effectivement à vitesse constante, il faut un chauffage préalable de la bougie avant son introduction dans le Dewar. Un aide agit constamment sur l'alternostat pour avoir une montée en température bien constante. Après quelques essais, on parvenait à réaliser une vitesse moyenne de chauffe de 0,114 $\pm$0,005 °/sec lors de chaque mesure.

Toutes les 10 secondes, les lectures sont faites simultanément sur le galvanomètre Zernicke (donnant la luminance du phosphore) et sur le galvanomètre Carpentier (donnant la température).

Souvent nous n'avons cherché à étudier que les pièges profonds, dont la vie à température ordinaire est supérieure à la seconde et la température de thermoluminescence supérieure à la température de la salle. Dans ces expériences, il suffisait d'exciter à température ordinaire.

Autre appareil : chauffage par four (fig. 14). — Le produit luminescent était collé au silicate sur un cylindre d'aluminium que l'on

peut plonger plus ou moins profondément dans un four à résistance chauffante. Un couple cuivre-constantan relié à un galvanomètre est soudé sur la face qui doit porter le phosphore.

Pour obtenir une vitesse de chauffe régulière, on pouvait, soit agir sur le chauffage du four au moyen d'un rhéostat, soit déplacer verticalement le four autour de la tige conductrice d'aluminium ; à cet effet, il était monté sur une plate-forme à crémaillère.

Ce dispositif n'a été utilisé que pour des températures supérieures à la température ambiante : aucune fenêtre n'était alors nécessaire. L'appareil à vase Dewar a été utilisé indifféremment pour des expériences de thermoluminescence à partir de l'air liquide, de la neige carbonique ou de la température ordinaire.

3) **Résultats.** — A) ZnS(Cu) ET ZnS(Cu, Pb). — On sait que tous les ZnS(Cu) déjà étudiés par les nombreux auteurs qui en ont tracé la courbe de thermoluminescence (entre autres R. H. Bube, D. Curie, G. F. J. Garlick, W. Hoogenstraaten, H. V. Krylova, A. W. Smith et J. Turkevitch) paraissent présenter les mêmes groupes de pièges : à savoir ceux figurant dans le tableau I (p. 369), le mode de préparation n'intervenant que pour modifier le peuplement relatif de ces différents groupes [8].

J'ai donc retrouvé ces groupes sur ZnS(Cu) et aussi sur ZnS(Cu, Pb). Cependant, il est apparu que la plus ou moins bonne résolution de ces groupes est extraordinairement sensible aux conditions dans lesquelles est effectuée l'expérience de thermoluminescence : selon le choix de la vitesse de chauffe, ou si l'on a laissé se produire un certain échauffement du sulfure lors de l'excitation, on verra apparaître, soit des maxima distincts de la courbe de thermoluminescence, soit simplement une déformation de celle-ci.

Il semble que jusqu'à présent l'on n'avait pas réussi à observer sur une même courbe de thermoluminescence l'ensemble des groupes de pièges indiqués dans le tableau I ; en particulier, la structure formée par les trois groupes voisins E = 0,61 eV, 0,63 eV et 0,68 eV, prévue par la théorie n'était généralement pas résolue.

Je me suis donc attachée à choisir la vitesse de chauffe de façon à obtenir une résolution aussi bonne que possible de la courbe de thermoluminescence. Et tous les groupes prévus entre E = 0,50 et 0,82 eV sont effectivement apparus.

Lorsque l'expérience de thermoluminescence est faite à partir de l'air liquide, on a des « glow peaks » considérables correspondant aux pièges peu profonds ; ceux dus aux pièges dont la température de thermoluminescence est supérieure à la température ordinaire sont bien moins intenses et même souvent n'apparaissent que comme une petite perturbation sur le bord droit des pics précédents. C'est surtout le cas si

la vitesse de chauffe est trop rapide, mais si elle est trop lente on cesse également de les séparer. La vitesse de chauffe, qui a donné les meilleurs résultats a été de 0°06/sec ; avec 0°1 ou 0°01/sec. la résolution des « glow peaks » était mauvaise.

Admettant $s = 10^9$ sec^{-1}, nous voyons en interpolant graphiquement

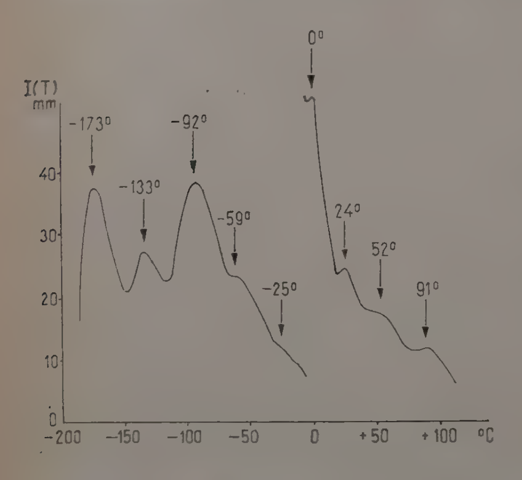


Fig. 15. — Courbe de thermoluminescence de ZnS (Cu, Pb).

Irradiation au Wood à la température de l'azote liquide. Vitesse de chauffe 0°06/seconde.

Au moment du passage par la température ordinaire, on a multiplié par 7 environ la sensibilité de l'appareil de mesure.

les nombres figurant dans le tableau II (p. 382) que la relation liant E à T* est :

$$E^{eV} = \frac{T^{*\,°K} - 7}{433}$$

pour la vitesse de chauffe utilisée β = 0°06/sec. On lit sur la figure 15 les T* :

— 173	— 133	— 92	— 59	— 25	0	24	52	91° C

d'où l'on déduit les profondeurs E correspondantes :

0,23	0,30	0,40	0,48	0,56	0,62	0,67	0,73	0,82 eV

On y trouve bien tous les pièges profonds (en dessus de 0,5 eV) figurant dans le tableau I, à cela près que l'on n'est pas parvenu dans cette expérience à résoudre les deux groupes E = 0,61 et E = 0,63 eV ; mais on les a bien séparés des pièges E = 0,68 eV.

On y reconnaît également le groupe E = 0,28 eV (la profondeur trouvée est 0,30 parce qu'on n'a pas tenu compte d'une éventuelle baisse de s aux basses températures, prévue par une théorie de H. D. Vasileff [44]).

Il n'existe pas encore de modèle rendant compte des deux autres profondeurs trouvées, E = 0,23 et 0,40 eV. Les pièges E = 0,40 eV

sont bien connus ; il s'agirait d'après des expériences de Garlick [16] et Wallick [46] de pièges superficiels. Comme ils n'appartiennent pas au même modèle que les précédents, c'est d'ailleurs arbitrairement qu'on leur a attribué la même valeur de *s* ; aussi leurs profondeurs ne sont indiquées qu'à titre indicatif.

Lorsque l'expérience de thermoluminescence est pratiquée à partir de la température ordinaire, les pièges de faible profondeur échappent à la mesure et l'étude des « glow peaks » dus aux pièges E > 0,5 eV en est facilitée.

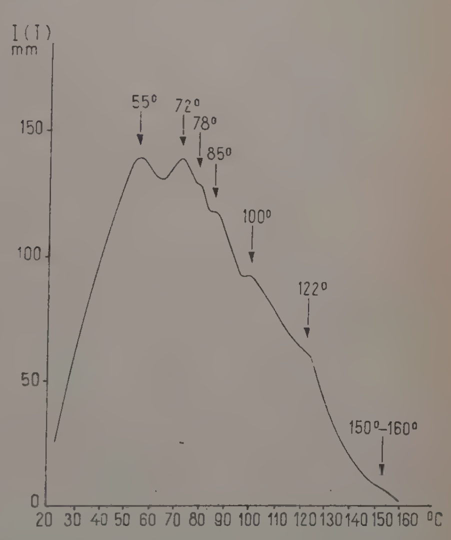


Fig. 16. — Courbe de thermoluminescence du même ZnS(Cu, Pb).
Irradiation au Wood à la température ordinaire.
Vitesse de chauffe 0°114/seconde.
Durée de déclin avant le début de la thermoluminescence θ = 20 minutes.

C'est alors la vitesse de chauffe β = 0°114/sec qui a donné la meilleure résolution. Sur la figure 16 on reconnaît les pics :

$$T^* = 55 \quad 72 \quad 78 \quad 85 \quad 100 \quad 122° C$$

que l'on suggère d'associer aux profondeurs :

$$E = 0{,}57 \quad 0{,}61 \quad 0{,}63 \quad 0{,}68 \quad 0{,}72 \quad 0{,}82 \text{ eV}.$$

Dans la courbe de la figure 16, il s'est trouvé que tous les pics étaient bien séparés. Parfois les trois groupes de pièges E = 0,61, 0,63 et 0,68 eV se confondaient et il n'apparaissait nettement que le « glow peak » moyen T* = 78° C. Dans les expériences sur l'affaissement des courbes de thermoluminescence par I. R. (chap. III), on n'a utilisé que les quatre groupes :

$$T^* = 55 \quad 78 \quad 100 \quad 122° C$$

aisément reproductibles.

Il s'agissait ici du ZnS(Cu, Pb) oxydé.

Pour le ZnS(Cu), sans plomb, les résultats ont été analogues. Il semble, toutefois, que les « glow peaks » homologues se retrouvent à quelques degrés plus bas dans ZnS(Cu) que dans ZnS(Cu, Pb) : l'extinction thermique — comme l'extinction I. R. selon Kallmann — serait plus intense dans les ZnS(Cu).

Avec ZnS(Cu), la thermoluminescence a nettement cessé en dessous de 150° C, tandis que dans ZnS(Cu, Pb) elle se poursuit encore entre 150° et 160°. L'interprétation la plus immédiate de cette différence serait l'introduction liée au plomb d'un piège de T* supérieure à 150° C, mais elle s'interprète aussi bien sans postuler de différence dans la distribution des pièges de ZnS(Cu) et ZnS(Cu, Pb), si l'extinction thermique est réellement plus faible dans ce dernier.

B. Silicates activés au plomb et au manganèse. — La valeur du paramètre s n'est pas connue pour ces « phosphores » : aussi nous

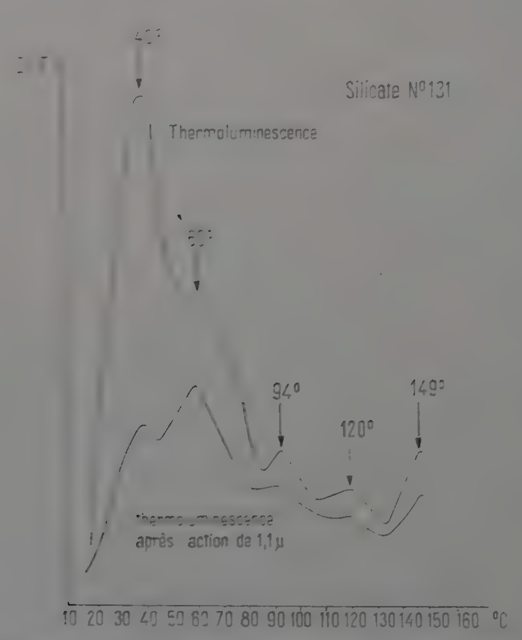


Fig. 17. — Courbe de thermoluminescence du silicate n° 131. Vitesse de chauffe 0°125/seconde.

caractériserons leurs pièges par la seule donnée de leur température de thermoluminescence.

Ils possèdent de nombreux groupes de pièges, plus faciles à séparer que dans les ZnS.

L'expérience était conduite de la façon suivante : on opérait à température ordinaire, excitait 20 minutes à l'arc Gallois (1 850 Å), laissait reposer le produit à l'obscurité pendant 1/2 heure et pratiquait alors le chauffage à vitesse constante. Les lectures de I et T étaient effectuées comme pour ZnS.

Dans le cas du silicate n° 131, surtout, la thermoluminescence est encore très appréciable à l'œil nu lorsque la température atteint 160° : on ne l'a cependant pas étudiée au-delà, car les soudures de l'appareil Dewar, prévu pour étudier les sulfures de zinc, n'auraient peut-être pas résisté.

L'activateur manganèse paraît y introduire les pièges profonds T* = 120° et 149° C; les autres pièges, T* ~ 40° à 85° C, seraient liés au produit de base.

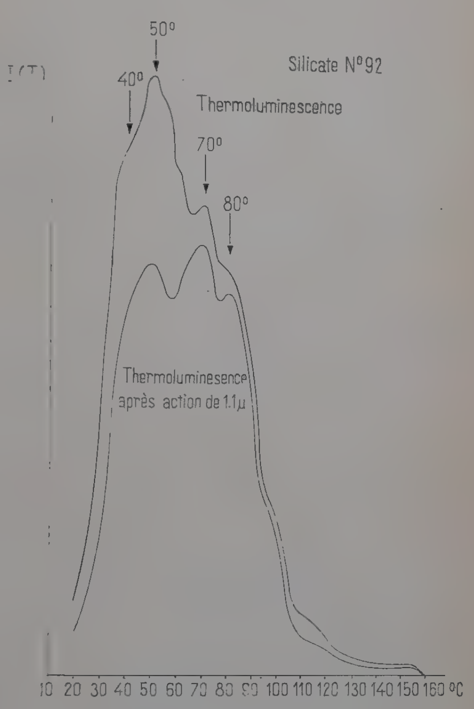


Fig. 18. — Courbe de thermoluminescence du silicate n° 92. Vitesse de chauffe 0°114/seconde. Excitation dans les deux cas par l'U. V. 1 850 Å.

CHAPITRE III

Étude de l'abaissement des courbes de thermoluminescence produit par une irradiation infra-rouge préalable.

1) **Description de l'expérience.** — L'étude de l'affaissement des différents maxima de la courbe de thermoluminescence par une irradiation infra-rouge doit nous renseigner sur l'efficacité de vidage des différents pièges par la radiation utilisée. Le spectre de stimulation,

au contraire, traduit un effet global de l'infra-rouge sur tous les pièges et même éventuellement sur d'autres niveaux que les pièges (cf. introduction, p. 371).

On opérait à température ordinaire. On commençait par tracer la courbe de thermoluminescence du « phosphore » dans les conditions décrites au chapitre II : après avoir excité à saturation, on laissait décliner le produit dans le noir pendant un temps θ, toujours à température ordinaire ; on traçait alors la courbe de thermoluminescence avec une certaine vitesse de chauffe β. Pour les ZnS, $\theta = 20$ minutes et l'on obtenait la courbe représentée figure 16 ; pour les silicates, $\theta = 1/2$ heure et l'on obtenait les courbes des figures 17 et 18.

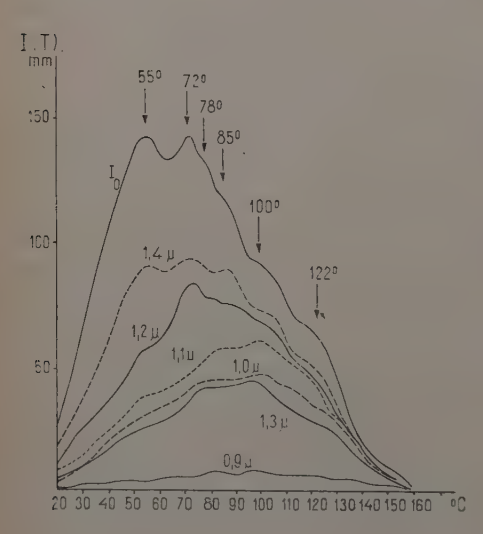


Fig. 19. — Courbes de thermoluminescence fournies par ZnS(Cu, Pb) : I_0 sans infra-rouge; $I_{t\lambda}$ après t=2 minutes d'action de diverses radiations infra-rouges λ.
Bien qu'il s'agisse des courbes expérimentales, non corrigées des différences dans l'énergie incidente, on remarque l'action considérable de 0,9 µ et celle de 1,3 µ plus forte que celle des λ voisines.

Nous désignerons par $I_0(T)$ la courbe de thermoluminescence obtenue dans ces conditions. L'indice 0 indique qu'il n'a pas été alors effectué d'irradiation infra-rouge.

On reprend alors l'expérience, avec la même durée d'atteinte θ ; mais durant ce déclin préalable on fait agir une radiation infra-rouge λ pendant un temps t. On obtient alors une courbe de thermoluminescence $I_{t\lambda}(T)$, qui présente les mêmes « glow peaks » que I_0, mais abaissés ; cet abaissement diffère selon le « glow peak » étudié : il dépend de T^*, de t et de λ.

Quelques chercheurs avaient déjà effectué des expériences de ce type : les résultats en étaient assez prometteurs pour indiquer qu'en conduisant de telles expériences systématiquement l'on parviendrait à des renseignements utiles sur l'efficacité de vidage des pièges $e(I, \lambda)$ [13] [38].

Garlick et Mason [18] avaient montré qu'après irradiation I. R. d'un ZnS(Cu, Pb) excité à température ordinaire, puis refroidi à une température voisine de celle de l'air liquide et irradié à ce moment, on obtenait une *recapture* considérable dans les pièges peu profonds.

J. L. Gillson [20], en irradiant un ZnS(Cu) par une lampe I. R. de 40 watts, couvrant tout le domaine spectral entre 0,3 et 1,2 eV, avait signalé un affaissement des « glow peaks » d'autant plus grand qu'ils correspondaient à des pièges peu profonds ; les pics correspondant aux pièges vers 0,2 ou 0,3 eV étaient très affectés par l'irradiation, tandis qu'aucune action n'était observée sur les pics profonds responsables de la phosphorescence visible.

Ce résultat négatif était dû vraisemblablement au manque de luminosité des appareils utilisés.

J'ai d'abord effectué des essais en utilisant pour l'irradiation infra-

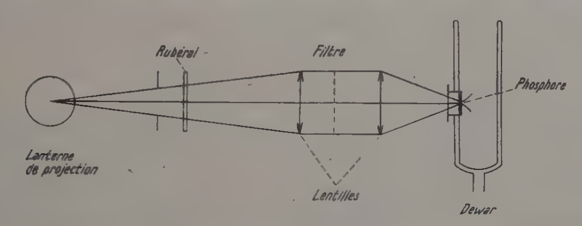


Fig. 20. — Montage à filtres interférentiels utilisés pour l'irradiation infra-rouge du phosphore placé sur le Dewar à thermoluminescence.

rouge le monochromateur à réseau concave. Quoique plus lumineux qu'un monochromateur à prisme puisqu'il permettait de tracer aisément les spectres de stimulation des ZnS(Cu) à température ordinaire, il ne donnait qu'un affaiblissement insuffisant des courbes $I_{t\lambda}$, à la limite des erreurs d'expérience.

J'ai alors fait construire et utilisé la gamme des filtres interférentiels décrits précédemment (p. 380). La figure 20 représente le montage.

Une lampe de projection de 500 watts a été utilisée pour l'irradiation. Bien que le rubéral ait été placé sur le faisceau incident *avant* les filtres interférentiels, l'échauffement de ceux-ci constituait la principale difficulté de l'expérience. L'irradiation I. R., de durée totale $t = 2$ minutes, était pratiquée en deux temps, séparés par une pause durant laquelle la lampe était masquée par un écran de bois épais.

2) **Influence de la dose d'irradiation infra-rouge sur l'affaissement observé.** — Il fallait effectuer une correction pour ramener les actions des diverses longueurs d'onde I. R. à la même énergie incidente (cf. p. 374).

L'énergie transmise par les filtres a été déterminée de trois manières différentes :

— par un calcul simple, en utilisant le spectre d'émission $E(\lambda)$ du tungstène tel qu'il figure dans les tables de constantes et multipliant par l'aire de la courbe de transmission des filtres (transmission maximum $\times$ largeur de la bande passante) :

— au Laboratoire d'Infra-Rouge du Professeur Barchewitz où la partie du montage comprenant la lampe de projection, le rubéral, les filtres avait été transportée ;

— sur l'appareil même, en disposant à la place du sulfure phosphorescent une pile thermoélectrique de Moll.

Ayant cette énergie W_λ, énergie tombant sur le phosphore lorsqu'on utilise le filtre de bande passante λ, comment effectuer la correction ? La façon la plus simple consiste évidemment à définir une efficacité d'affaissement du pic T^* par la radiation λ en posant :

$$K(T^*, \lambda) = \frac{I_0(T^*) - I_{t\lambda}(T^*)}{I_0(T^*)} \cdot \frac{1}{W_\lambda} \tag{1}$$

Néanmoins, il est clair que cette façon de faire la correction n'est pas correcte, car si cette formule conservait un sens pour W_λ très grande, elle conduirait à prévoir $I_{t\lambda} < 0$. Comme on le verra, c'est là une objection plus théorique que réèlle.

Pour les spectres de stimulation, la correction a, d'une manière analogue, été effectuée en supposant la stimulation linéaire, ce qui est approximativement correct parce que les W_λ ne varient pas considérablement d'un filtre à un autre.

J'ai fait varier la dose I. R. reçue par le sulfure de deux manières différentes :

A) En utilisant un filtre de longueur d'onde de bande passante donnée λ et un faisceau I. R. d'intensité constante, mais faisant varier la durée t de l'irradiation. En suivant en fonction de t la hauteur du « glow peak » fourni par un piège donné, on trouvait que la loi simple :

$$I_{t\lambda}(T^*) = I_0(T^*)e^{-kt}$$

était convenablement vérifiée, à la précision des expériences et sur l'intervalle de t envisagé.

B) En laissant cette fois t constante, mais interposant un diaphragme de surface S sur le faisceau I. R. incident : $\log I_{t\lambda}(T^*)$ était suffisamment bien représentée par une fonction linéaire de S.

Ces expériences rendent acceptable l'hypothèse d'une dépendance exponentielle simple de la hauteur de « glow peak » subsistante $I_{t\lambda}$ envers la dose infra-rouge :

$$I_{t\lambda}(T^{\star}) = I_0(T^{\star})e^{-K(T^{\star},\lambda)W_\lambda}.$$

On a donc ramené les actions des diverses longueurs d'onde à la même énergie incidente en posant :

$$K(T^{\star}, \lambda) = \frac{\text{Log } I_0(T^{\star}) - \text{Log } I_{t\lambda}(T^{\star})}{W_\lambda}. \tag{2}$$

L'expression (2) a ainsi été utilisée pour tracer les courbes des figures 21, 22 et 23. Néanmoins, on obtient d'une manière assez satisfaisante l'allure des variations d'efficacité $K(T^{\star}, \lambda)$, avant tout calcul, par simple inspection des courbes de thermoluminescence (telles celles de la figure 19), en formant mentalement le rapport (1) : c'est ainsi que l'efficacité de la radiation 1,3 μ sur ZnS(Cu, Pb), supérieure à celle des λ voisines 1,2 et 1,4 μ, apparaît sur la figure 19 du fait que 1,3 μ abaisse plus fortement la courbe de thermoluminescence et cela d'autant plus que la transmission du filtre de bande passante à 1,3 μ était plus faible que celle des filtres voisins (cf. p. 380) et par suite W_λ était plus petite pour cette radiation.

3) **Résultats.** — A) ZnS(Cu, Pb). — La figure 21 traduit les résultats pour ce sulfure : les différents pics subsistent sur la courbe de thermoluminescence, mais ils sont inégalement affaissés. *Les pièges les plus profonds sont les moins affectés par l'infra-rouge.*

Pour tous les pièges envisagés, $K(T^{\star}, \lambda)$ *est maximum pour la même radiation* $\lambda = 1,3$ μ *qui correspond au maximum du spectre de stimulation* [10].

Il est naturel d'attribuer cet affaissement de la courbe de thermoluminescence au vidage des pièges par la radiation I. R., mais cette conclusion néglige l'effet extincteur par infra-rouge (remplissage des centres à partir de la bande soufre, cf. Introduction, p. 368). Comme un affaissement analogue se produit pour les silicates qui ne présentent pas l'effet extincteur (cf. fig. 22 et 23) et pour lesquels le vidage des pièges paraît la seule explication possible, il est probable qu'il y a effectivement vidage des pièges aussi pour les sulfures de zinc.

Mais le bouchage des centres par l'I. R. contribue certainement aussi à l'abaissement de la courbe de thermoluminescence et c'est pourquoi on a introduit une notation différente pour caractériser l'efficacité de vidage des pièges : $e(I, \lambda)$ et pour $K(T^{\star}, \lambda)$.

Le fait que cet abaissement varie selon les « glow peaks » considérés est aussi un fort argument pour indiquer qu'il y a vidage des pièges

par l'infra-rouge. A moins d'attacher à chaque piège une espèce de centre particulière — ce qui paraît contraire aux observations faites sur les spectres d'émission —, on ne voit pas comment concilier ces différences avec un bouchage des centres. Si, par contre, les différents « glow peaks » avaient tous été abaissés dans le même rapport, on aurait été amené à exclure le vidage des pièges et à attribuer tout l'abaissement observé à l'effet d'extinction I. R.

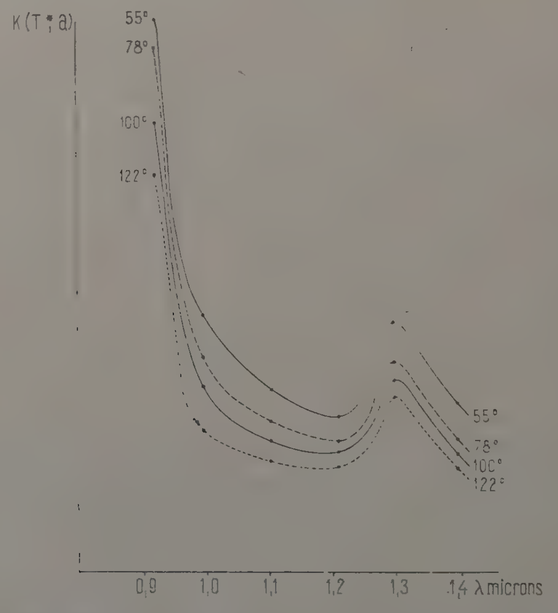


Fig. 21. — Affaissement K(T*, λ) produit par les diverses longueurs d'onde infra-rouges λ sur les différents maxima T* de la courbe de thermoluminescence. ZnS(Cu, Pb).

On comparera au spectre de stimulation de la figure 8.

Observons pour terminer que si l'effet d'extinction perturbe les résultats obtenus dans ce chapitre, il vient perturber encore plus fortement les spectres de stimulation.

B) ZnS(Cu). — Bien que ce sulfure soit peu sensible à la stimulation infra-rouge, l'abaissement des courbes de thermoluminescence est au moins égal à celui obtenu sur ZnS(Cu, Pb). On a retrouvé le maximum d'action K(T*, λ) à 1,3 μ, coïncidant avec le maximum du spectre de stimulation, la différence d'action selon les profondeurs des pièges (les pièges les plus profonds étant les moins affectés) et comme ci-dessus

on en conclut qu'il y a vraisemblablement effet de vidage des pièges par l'infra-rouge.

Mais la contribution de l'effet d'extinction à l'abaissement observé est certainement très forte.

Ainsi nous ne suivons pas Kallmann quand il suggère qu'il n'y a pas corrélation entre le vidage des pièges et la stimulation I. R., mais nous sommes en accord avec son point de vue quand il considère qu'une des principales différences entre les sulfures sensibles à la stimulation I. R. et ceux qui ne le sont pas est que dans les seconds l'effet d'extinction a une importance beaucoup plus grande (cf. p. 372).

C. SiO_3Ca (Pb, Mn). — Les silicates sont jusqu'à présent des corps phosphorescents beaucoup moins étudiés que les sulfures de zinc, pour lesquels en particulier nous n'avons pas de modèles de pièges à notre disposition, mais ils ont l'avantage de ne pas présenter l'important effet extincteur qui vient perturber les résultats pour ZnS (voir p. 380).

Le silicate n° 92 (qui a la proportion d'activateur la plus faible, en particulier pour le manganèse) présente la distribution de pièges la plus simple. On se reportera à la courbe de thermoluminescence de la figure 18 : on y voit, encore plus nettement que sur les ZnS, combien l'action de l'I. R. est plus forte sur les pièges peu profonds. L'action sur le groupe $T^* = 40^o$ est même si forte qu'après irradiation I. R. ce groupe se trouve noyé dans le « glow peak » fourni par le groupe $T^* = 50^o$: aussi on n'a pas pu tracer la courbe $K(T^*, \lambda)$ correspondante.

Le maximum du spectre de stimulation (fig. 12) est voisin de 1 μ (0,98 μ ?) et c'est bien pour cette longueur d'onde que l'abaissement du « glow peak » le plus important est maximum. Il est vraisemblable que ce piège contribue particulièrement à la stimulation.

L'action sur les autres pièges ne paraît pas présenter de maximum à 0,98 μ, bien qu'on en soit fort près.

Le silicate n° 131 fournit des résultats plus complexes, aussi bien pour la courbe de thermoluminescence (fig. 17) que pour l'action de l'infra-rouge (fig. 23).

L'abaissement par I. R. des « glow peaks » liés au produit de base, $T^* = 40^o$ et 60°, est considérable ; il est maximum pour la même radiation $\lambda = 0,98\ \mu$ qui fournit l'action maximum sur les pièges de T^* voisines dans le produit n° 92.

Mais, bien qu'il existe une stimulation encore intense par cette radiation, ce n'est pas elle qui correspond au maximum du spectre de simulation. Le maximum de ce spectre est à 1,1 μ et ce sont les pièges profonds, $T^* = 120^o$ et $T^* = 149^o$, qui sont soumis à l'action maximum par cette radiation. Ces pièges semblent liés à l'activateur Mn : il est normal que ce soit eux dont le vidage contribue le plus à la stimulation.

Le comportement du groupe $T^* = 94^o$ est intermédiaire.

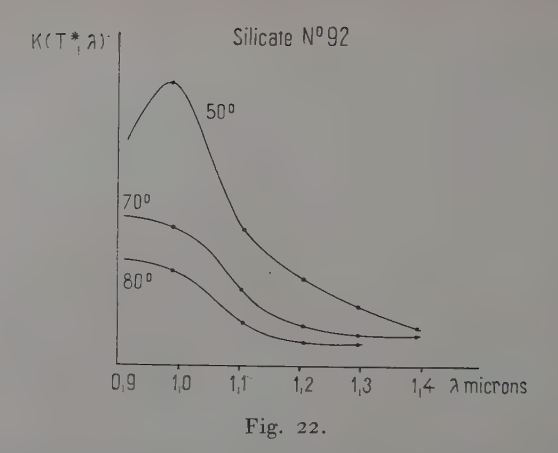


Fig. 22.

Fig. 22 et 23. — Efficacité de vidage des pièges par l'infra-rouge, K(T*, λ), pour les silicates que nous ont fournis MM. Janin et Bernard.

On comparera aux spectres de stimulation des figures 11 et 12.

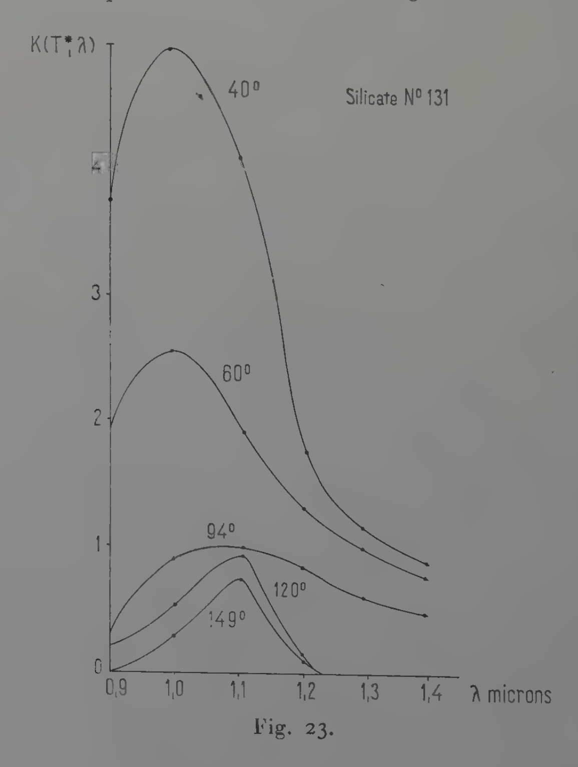


Fig. 23.

Sur la figure 23, on remarquera de plus l'existence d'un seuil d'action I. R. sur les pièges profonds : les radiations 1,3 et 1,4 μ paraissent sans action. Le vidage des pièges de profondeur optique I ne peut être provoqué que par des radiations $h\nu \geqslant I$.

CHAPITRE IV

Étude de l'abaissement du spectre de stimulation après attente ou chauffage préalable.

Si un déclin prolongé, la thermoluminescence et la stimulation d'un corps phosphorescent par les radiations de grandes longueurs d'onde se traduisent tous également par un vidage des pièges profonds, l'action préalable de l'un quelconque de ces agents doit entraîner une diminution du nombre d'électrons restant capturés et par conséquent de la somme de lumière restant disponible dans le « phosphore » en vue de l'action éventuelle d'un autre de ces trois agents [12] [41].

Dans ce qui précède, on a étudié la baisse de thermoluminescence après déclin ou après stimulation ; dans ce chapitre nous allons étudier la baisse de stimulation après déclin ou après thermoluminescence.

F. Urbach, ainsi qu'Ellickson et Parker, avaient ainsi examiné le spectre de stimulation de SrS ou Sr S Se (Eu, Sm) après différentes durées de déclin (déclin naturel de la phosphorescence ou déclin forcé par infra-rouge) : le spectre s'abaisse dans son ensemble, sans subir de déformation systématique [7].

Sur les sulfures de zinc, j'ai obtenu le même résultat.

Ce comportement contraste avec la déformation de la courbe de thermoluminescence après déclin (Garlick [17]). Bien que l'I. R. vide les pièges, la forme du spectre de stimulation n'est pas commandée par la distribution des pièges pleins, mais par un autre facteur.

Dans SrS(Eu, Sm), ce résultat s'explique aisément : l'infra-rouge vide des pièges profonds liés au samarium (1,2 eV). Lors du déclin naturel de la phosphorescence, ces pièges ne se vident guère ; mais les autres pièges moins profonds se vident et les électrons qui en sont libérés viennent boucher les centres (l'extinction I. R. ou par activation thermique entraîne aussi le remplissage d'un certain nombre de centres). La stimulation est ainsi commandée, non seulement par le nombre des pièges samarium, mais par le nombre de centres luminogènes restant disponibles pour accueillir les électrons issus de ces pièges : c'est ce deuxième facteur qui entraîne la baisse de la stimulation après déclin naturel. Quant à la baisse sans déformation du spectre de stimulation

après déclin forcé par I. R. — où cette fois il y a vidage des pièges samarium —, elle paraît indiquer que la largeur du spectre n'est pas due à l'existence de plusieurs pièges samarium de profondeurs différentes, mais à un niveau unique qui se trouve élargi par suite de l'interaction avec le réseau cristallin.

Dans ZnS(Cu, Pb), la forme du spectre de stimulation paraît commandée par l'absorption de l'infra-rouge, le transfert vers les électrons piégés n'intervenant qu'ensuite (cf. conclusion).

Abaissement du spectre de stimulation après chauffage préalable. — Le sulfure de zinc ayant été excité à saturation au Wood est placé pendant une durée t sur un bloc de cuivre qui se trouve depuis plusieurs heures dans une étuve à température fixe T. Au bout de ce temps t, la plaquette portant le sulfure est sortie de l'étuve, placée dans une enceinte obscure à température ordinaire ; on la laisse refroidir et l'on pratique enfin la stimulation I. R., 2 heures après la fin de l'excitation.

L'intensité de stimulation I_λ (fig. 3) était alors mesurée au multiplicateur EMI, le réseau concave de Rowland étant utilisé comme monochromateur dans les conditions décrites au chapitre premier.

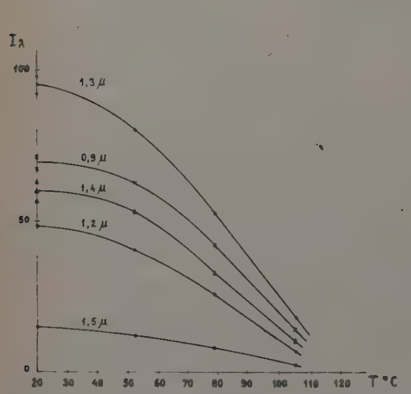


Fig. 24. — Intensité de stimulation I_λ obtenue sur ZnS(Cu, Pb) après 5 minutes de chauffage à la température T, pour les diverses longueurs d'onde λ.

1° Expériences sur ZnS(Cu, Pb). — A) Dans une première série d'expériences, la durée de chauffe a été constamment $t = 5$ minutes ; on a fait varier la température T à laquelle avait été portée la plaquette.

La figure 24 indique les résultats obtenus.

La courbe I_λ pour $\lambda = 1{,}3$ (radiation qui correspond au maximum du spectre de stimulation) indique la hauteur du spectre de stimulation ; les autres courbes I_λ (qu'il n'était pas nécessaire dans ces expériences de corriger en tenant compte des différences d'énergie incidente selon les λ) sont superposables à la première par une simple multiplication des ordonnées, ce qui traduit le fait annoncé plus haut : le spectre de stimulation se trouve abaissé *sans déformation*.

Au-delà d'une certaine température, environ 120° C, *si* t = 5 *minutes aucune stimulation n'apparaît plus dans la bande à* 1,3 µ.

Ce résultat est curieux car à 120° C la thermoluminescence est loin d'être éteinte, comme on le voit sur la courbe de la figure 16. La raison pour laquelle la stimulation est impossible *n'est pas* le vidage des pièges au cours de l'échauffement.

On vérifie d'ailleurs que si, après ce chauffage de 5 minutes à 120°, on laisse refroidir le sulfure dans l'obscurité, on observe à nouveau une thermoluminescence si on le porte à plus de 120°.

Après ce chauffage, le sulfure n'est plus stimulable par 1,3 μ, mais il l'est encore par les radiations *rouges* : ceci est en accord avec un résultat de Garlick, Bull et Mason (6) d'après lequel il faut avoir chauffé les ZnS(Cu, Pb) à 300° C environ pour que toute stimulation par $\lambda = 0.8$ μ disparaisse dans le phosphore une fois ramené à la température ordinaire.

A notre avis, les radiations de la bande 0,6-0,8 μ agissent sur des niveaux beaucoup plus profonds que les pièges pour lesquels le mécanisme de la stimulation est tout différent : il s'agit peut-être d'une action directe sur ces niveaux.

Nous admettrons que le « *système* » *qui absorbe l'infra-rouge* à 1,3 μ (sur lequel nous ne ferons aucune hypothèse avant d'être parvenus à la conclusion de ce travail) *se vide en 5 minutes à* 120° C. Il n'est donc plus capable de transférer son énergie aux pièges, de les vider et de déterminer la stimulation.

Nous avons donc posé que l'intensité de stimulation $I_\lambda(t, T)$, après un temps t de chauffe à la température T, est de la forme :

$$(1) \qquad I_\lambda(t, T) = I_\lambda(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau(T)}\right)$$

$\tau(T)$ étant la vie moyenne de ce système à l'état excité lorsque la température est T. Cette formule comme on le verra n'est pas rigoureuse sur un grand intervalle de temps t, mais nous pouvons l'utiliser pour avoir quelques idées sur les caractéristiques du niveau postulé.

La vie $\tau(T)$ est elle-même posée de la forme :

$$(2) \qquad \frac{1}{\tau} = s \quad \exp\left(-\frac{E}{kT}\right).$$

On trouve que l'ensemble des deux relations (1) et (2) représente très bien la courbe I_λ ($\lambda = 1,3$ μ) de la figure 24, en posant :

$$t = 5 \text{ minutes} \qquad I_\lambda(0) = 100$$
$$s = 10^{3,06} \text{ sec}^{-1} \qquad E = 0,4 \text{ eV}.$$

Les autres courbes I_λ, qui se déduisent de la première par une simple multiplication des ordonnées, s'obtiennent évidemment avec les mêmes valeurs de t, s et E, en changeant simplement $I_\lambda(0)$.

La valeur de $s \sim 10^3$ sec^{-1} n'est pas du tout de l'ordre de grandeur auquel nous ont habitués les pièges dans ZnS(Cu), pour les-

quels $s \sim 10^9 \text{ sec}^{-1}$: il s'en faut d'un facteur 10^6. Ceci montre que « le système qui absorbe l'infra-rouge » n'appartient pas à cette catégorie de niveaux.

B) Dans d'autres expériences, on a maintenu la plaquette de sulfure à une température déterminée T pendant des durées variables *t*. On a constaté que le déclin de I_λ avec *t* est à peu près exponentiel en accord avec (1).

2° Expériences sur ZnS(Cu). — *La stimulation infra-rouge de* ZnS(Cu) *s'éteint plus facilement que celle de* ZnS(Cu, Pb) : il suffit d'un chauffage de 2,40 min à 90° C pour qu'aucune stimulation n'apparaisse plus dans la bande à 1,3 μ (le sulfure est par contre encore stimulable par les radiations rouges, une fois refroidi, et susceptible de montrer de la thermoluminescence lors d'un nouvel échauffement). Les résultats se laissent décrire par un réseau de courbes analogue à celui de la figure 24. Nous ne le reproduirons pas ici.

Abaissement du spectre de stimulation après une durée *t* de déclin spontané, à la température ordinaire. — On effectuait l'excitation du sulfure au Wood comme ci-dessus, maintenait la plaquette sur laquelle il est fixé à la température de 18° C, dans l'obscurité, pendant un temps *t* ; à ce moment on traçait le spectre de stimulation.

Ici encore, toutes les I_λ déclinaient parallèlement ; autrement dit, le spectre s'abaissait sans se déformer. En particulier, cela semble être le cas de $I_\lambda = 0{,}9$ μ, qui pourtant appartient à la bande de stimulation dont le maximum est dans le rouge et non à la bande autour de 1,3 μ, dont font partie les autres longueurs d'onde utilisées.

Le début du déclin des I_λ était exponentiel, comme ci-dessus en B. Puis il se ralentissait.

CONCLUSIONS

1° **Du point de vue des appareils,** ce travail illustre les conceptions de P. Jacquinot, R. Chabbal et collaborateurs, selon lesquelles les appareils dispersifs suivants :

prismes, réseaux, filtres interférentiels

qui sont ainsi classés dans l'ordre des dispersions croissantes sont également rangés dans l'ordre des luminosités croissantes [23] :

- Les monochromateurs à prismes n'avaient pas permis d'étudier le spectre de stimulation des ZnS (non sensibilisés à l'infra-rouge) à

température ordinaire ; malgré les travaux de Lenard, ces corps étaient parfois donnés dans la littérature comme insensibles à l'I. R. dans ces conditions.

— L'emploi d'un réseau concave de Rowland a permis de tracer aisément ce spectre (chap. Ier), mais l'énergie incidente infra-rouge était encore insuffisante pour provoquer un abaissement notable des courbes de thermoluminescence.

— Avec les filtres interférentiels pour I. R., cet abaissement est devenu très important, ce qui en a permis l'étude quantitative (chap. III).

2° **Essai d'interprétation de nos résultats expérimentaux.** — Rappelons d'abord les phénomènes obtenus dans les SrS(Eu, Sm) où, à la suite des travaux de nombreux chercheurs (Urbach, B. O'Brien, Ellickson et Parker [7], plus récemment Keller, Mapes, Cheroff et Pettit [27] et bien d'autres), on paraît disposer d'une interprétation assez cohérente de l'ensemble des effets observés.

Le samarium, activateur secondaire ou *sensibilisateur*, introduit des pièges profonds. Keller et collaborateurs identifient le Sm^{+++} ayant capté un électron piégé à Sm^{++}. L'infra-rouge vide ce niveau, amène l'électron dans un état excité qui serait d'après Keller la bande de conductibilité du SrS ; il y a ensuite chute de cet électron dans le centre Eu^{+++}, avec recombinaison radiative et par suite émission de l'europium, *activateur principal.*

Le maximum du spectre de stimulation est à 1,02 μ (1,20 eV) ; l'introduction du samarium dans un SrS(Eu) entraîne par ailleurs l'apparition sur la courbe de thermoluminescence d'un « glow peak » vers 650° K : l'hypothèse suivant laquelle le samarium introduit des pièges profonds est bien fondée.

Les profondeurs optique et thermique sont remarquablement voisines en ce cas, ce qui est vraisemblablement dû à la nature des activateurs employés (excitation des couches internes).

Le SrS(Ce, Sm) paraît se comporter d'une manière analogue, bien que le niveau Sm^{++} n'apparaisse pas sur la courbe de thermoluminescence (F. Urbach [7]) : l'extinction thermique (libération de trous dans la bande de valence) masque le pic attendu à 650° K.

Dans SrS(Ce, Sm) comme dans SrS(Eu, Sm), la stimulabilité apparaît avec l'introduction du samarium et le spectre de stimulation est bien caractéristique de celui-ci : il ne dépend pratiquement pas de l'activateur principal.

Dans ZnS(Cu, Pb), il est tentant de proposer un mécanisme de sensibilisation analogue.

Le plomb introduirait un niveau profond, vidé par l'infra-rouge.

L'électron issu de ce niveau tomberait dans les centres luminogènes, d'où la stimulation.

On a effectivement aperçu (fig. 16) un petit accident sur la courbe de thermoluminescence de ZnS(Cu, Pb), vers 150°-160° C, alors que pour le ZnS(Cu) préparé dans des conditions identiques mais exempt de plomb la même courbe s'arrêtait un peu en dessous de 150°. Notons tout de suite que ce serait là faire jouer un bien grand rôle à un bien petit « glow peak ».

Mais, si le plomb est bien responsable de la sensibilisation à l'I. R. des ZnS(Cu), contrairement au samarium dans les sulfures précédents il ne détermine pas la forme du spectre de stimulation qui est la même que pour ZnS(Cu).

Le plomb dans les ZnS(Cu, Pb) *joue donc un rôle différent de celui du samarium dans les* SrS(Eu, Sm).

On peut alors songer à expliquer le rôle sensibilisateur du plomb au moyen d'une modification de l'hypothèse précédente :

Le plomb introduirait un niveau absorbant l'I. R. : ce niveau une fois excité pourrait transférer son énergie aux pièges du cuivre et les vider. Les électrons ainsi libérés fourniraient l'émission stimulée.

Du point de vue qualitatif, ceci est plus satisfaisant que l'idée précédente. Mais du point de vue quantitatif, on rencontre bien des difficultés.

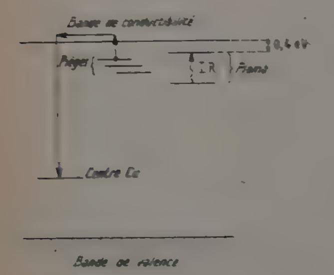


Fig. 25. — Mécanisme possible pour la stimulation dans les ZnS(Cu, Pb).

L'I. R. serait absorbé par un niveau lié au plomb ; ce niveau, une fois excité, pourrait, soit transférer son énergie aux pièges cuivre, soit se vider par activation thermiquedans la bande de conductibilité. Dans le premier cas il y aurait stimulation ; dans le second elle serait éteinte.

On explique par là les formes de courbes d'efficacité de vidage des pièges, trouvés au chapitre III : la radiation 1,3 μ correspondrait à l'énergie de la transition entre l'état fondamental et l'état excité de ce niveau.

On explique également bien les résultats du chapitre IV : quand ce niveau s'est vidé dans la bande de conductibilité, la stimulation n'est plus possible. Ceci nous amène à placer l'état excité du niveau en question à 0,4 eV en dessous de la bande de conductibilité.

A première vue, cette hypothèse est donc séduisante ; objections :

— La forme du spectre de stimulation est indépendante du plomb : il nous faudrait admettre que l'énergie de la transition absorbant l'I. R. ne dépend pas du plomb, mais celui-ci augmenterait considérablement la section efficace d'absorption des photons I. R. Par quel mécanisme ? La difficulté d'expliquer la stimulation n'est que déplacée.

— Au niveau ainsi postulé, à 0,4 eV de profondeur, devrait correspondre un « glow peak » sur la courbe de thermoluminescence. On songe immédiatement à l'associer à celui indiqué précédemment, $T^* \sim 150°$-$160°$ C. Mais le calcul (cf. tableau II) montre que la température de thermoluminescence correspondant à :

$$s = 10^{3,06} \text{ sec}^{-1} \qquad \beta = 0°114/\text{sec} \qquad E = 0,4 \text{ eV}$$

devrait se trouver à $T^* = 45°$ C.

Nous ne rejetons pas absolument cette deuxième hypothèse (alors qu'on est vraisemblablement fondé à rejeter celle d'un vidage de niveaux Pb par l'I. R.), mais nous préférons celle qui va être exposée maintenant.

Nous allons supposer que l'absorption de l'infra-rouge s'effectue dans le réseau ZnS (c'est d'ailleurs là une suggestion déjà ancienne de Fonda [14]) et plus précisément qu'elle *amène les ions soufre sur le niveau métastable* ([1]) qui joue un si grand rôle dans les effets d'extinction de la luminescence et de l'électrophotoluminescence (on se reportera à l'introduction, p. 368 et en particulier à la figure 4). L'introduction de ce niveau métastable avait été rendue nécessaire pour rendre compte des effets « par échelons » (M. Curie [11]), aussi bien lors de l'excitation que lors de l'extinction.

La hauteur de ce niveau métastable au-dessus de la bande de valence du soufre est de 0.96 eV, correspondant à la longueur d'onde moyenne absorbée 1,3 μ.

Ce niveau a une certaine largeur du fait de l'interaction avec le réseau cristallin (états différents de vibration).

Une fois le sulfure excité sur ce niveau, deux phénomènes peuvent se produire :

a) Un *transfert d'énergie sur les pièges*, amenant la libération des électrons piégés et la *stimulation*. Notons à ce propos que la probabilité de transfert depuis un niveau métastable (probabilité relative) est d'une manière générale bien supérieure à la probabilité de transfert depuis un niveau qui se désexcite spontanément par retombée de l'électron excité sur le niveau fondamental.

([1]) Peut-être revient-il au même de dire en employant le langage de la théorie des bandes : la bande de valence serait dégénérée et l'absorption de l'I. R. 1,3 μ s'effectuerait par une transition intrabande.

b) *Une activation thermique venant boucher les centres* amenant l'*extinction* **par l'infra-rouge de la bande à 1,3 μ.**

Cette hypothèse suppose naturellement confirmé le fait que le maximum de la bande de stimulation comme celui de la bande d'extinction ont lieu tous deux pour la même longueur d'onde 1,3 μ. Ce fait, qui paraît actuellement admis par beaucoup d'auteurs, est le principal appui à l'hypothèse proposée ici.

Il ne serait pas impossible qu'il y ait de légères variations dans l'énergie de cette transition selon que le niveau soufre soit celui d'un ion quelconque dans le réseau, ou bien d'un ion voisin d'un centre : peut-être l'explication des deux bandes de stimulation voisines, à 1,2 μ et 1,3 μ trouvées par Garlick et Mason (18) reposerait sur cette interaction entre le niveau métastable et le centre. Mais il est encore prématuré d'aborder ce point. Nous ne traitons que de la bande à 1,3 μ des ZnS, **seule présente à température ordinaire.**

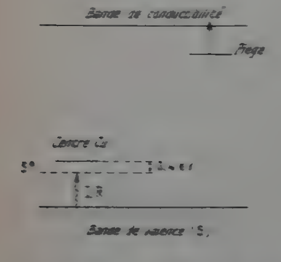


Fig. 26. — Mécanisme possible de la stimulation des ZnS(Cu) et ZnS(Cu, Pb) rendant compte simultanément de l'effet d'extinction.

L'infra-rouge à 1,3 μ amènerait les électrons depuis la bande de valence jusque sur le niveau métastable S*, depuis lequel un transfert aurait lieu vers les pièges (stimulation) ou une activation thermique venant boucher les centres (extinction).

Par une élévation de température, on amène dans le centre l'électron excité sur le niveau métastable (d'où l'extinction), mais du même coup on empêche le transfert vers les électrons piégés de se produire.

Nous avons effectivement trouvé pour l'abaissement du spectre de stimulation après chauffage la même énergie d'activation E ~ 0,4 eV qui résulte des études sur l'extinction par I. R. de Broser et Warminsky (3) sur ZnS, de Bube (5) et Tutihasi (42) sur CdS.

Ainsi l'hypothèse faite rend compte à la fois :

— de la similitude des spectres de stimulation et d'extinction ;

— des énergies d'activation thermique impliquées dans ces deux effets ;

— du maximum d'efficacité de vidage de tous les pièges par la radiation 1,3 μ ;

— et enfin de la similitude des spectres de stimulation de ZnS(Cu) et ZnS(Cu, Pb). On prévoit même que le spectre de stimulation de ZnS « non activé » serait le même si l'on parvenait à l'observer.

Il reste à rendre compte du rôle du plomb comme sensibilisateur de **la stimulation.**

Nous y parvenons dans le cadre de l'hypothèse faite en adoptant les idées développées par H. Kallmann (cf. p. 372). Le plomb, activateur peu efficace dans les conditions normales, se trouve vidé par les trous que libère l'irradiation I. R. : on suppose qu'il introduit alors une probabilité de recombinaison radiative très élevée (grande section efficace de capture d'électrons ?) [25].

D'après Fonda, le spectre d'émission du ZnS(Pb), qui comprend principalement une très large bande dans le bleu vert (maximum à 0,5 μ) est pratiquement le seul observé lors de l'émission stimulée des ZnS(Cu, Pb) [14] [15].

En accord avec l'idée de Kallmann selon laquelle les sulfures de zinc les plus sensibles à l'infra-rouge sont ceux pour lesquels il y a le moins de rentrées sans émission, j'ai observé (p. 394) que l'efficacité de vidage des pièges était au moins aussi forte sur ZnS(Cu) que sur ZnS(Cu, Pb), bien que la stimulation en résultant soit beaucoup plus faible.

Dans les SrS(Eu, Sm) et SrS(Ce, Sm), les phénomènes sont différents ; le samarium y produit un grand nombre de pièges profonds vidés par l'infra-rouge : on a alors un torrent d'électrons de conductibilité, provoquant une stimulation bien plus intense que sur les ZnS, même sensibilisés à l'infra-rouge [1].

[1] Sur les *silicates*, l'absence de schéma des niveaux d'énergie nous interdit de tenter une telle discussion : aussi nous nous bornerons à ce sujet aux conclusions énoncées au chapitre III (p. 395).

BIBLIOGRAPHIE

[1] R. Bernard. — *Rapport d'activité sur le travail effectué au Laboratoire de M. le Pr J. Janin*, 1952.
[2] P. Brauer. — *Naturwiss.*, 1944, **32**, 32; *Zeits. Naturforsch.*, 1947, **2** *a*, 238.
[3] I. Broser et R. Broser-Warminsky. — *J. Phys.*, 1956, **17**, 791.
[4] P. F. Browne. — *J. of Electronics*, 1956, **2**, 11-12.
[5] R. H. Bube. — *Phys. Rev.*, 1955, **99**, 1105.
[6] C. Bull et D. E. Mason. — *J. Electrochem. Soc.*, 1949, **96**, 90.
[7] *Cornell Symposium*, New York, Wiley, 1948, et notamment les articles suivants :
B. O'Brien, 141.
R. T. Ellickson et W. L. Parker, 327.
D. Pearlman, N. R. Nail et F. Urbach, 358.
F. Urbach, 115.
F. Urbach, H. Hemmendinger et D. Pearlman, 279.
[8] D. Curie. — *J. Phys.*, 1957, **18**, 214.
[9] D. Curie et G. Curie. — *J. Phys.*, 1955, **16**, 199.
[10] G. Curie. — *J. Phys.*, 1956, **17**, 663.

[11] M. Curie. — *Fluorescence et Phosphorescence*. Hermann, Paris, 1946, 130-138.
[12] G. Destriau. — *Comptes Rendus*, 1940, **211**, 555.
[13] J. J. Dropkin. — *Brooklyn Report*, 1954.
[14] G. R. Fonda. — *J. Opt. Soc. Am.*, 1946, **36**, 352, 382.
[15] G. F. J. Garlick. — *Luminescent Materials*. Oxford University Press, 1949, 161.
[16] G. F. J. Garlick. — *Cornell Symposium*, 87.
[17] G. F. J. Garlick et A. F. Gibson. — *Proc. Roy. Soc.*, 1948, **15**, 151.
[18] G. F. J. Garlick et D. E. Mason. — *J. Electrochem. Soc.*, 1949, **96**, 90.
[19] G. F. J. Garlick et M. H. F. Wilkins. — *Proc. Roy. Soc.*, 1945, A **184**, 40.
[20] J. L. Gillson. — *J. Opt. Soc. Am.*, 1954, **44**, 341.
[21] R. Gourdiole. — Diplôme d'Études Supérieures, Paris, 1951.
[22] R. G. Greenler. — *J. Opt. Soc. Am.*, 1955, **45**, 788; 1957, **47**, 130.
[23] P. Jacquinot. — *J. Opt. Soc. Am.*, 1954, **44**, 761; 1955, **38**, 471.
[24] P. D. Johnson et F. E. Williams. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 125.
[25] H. P. Kallmann. — *J. Phys.*, 1956, **17**, 787; *Phys. Rev.*, 1958, **109**, 1473.
[26] L. M. Katz et R. E. Solomoniouk. — *Dokl. Akad. Nauk*, 1939, **34**, 682.
[27] S. P. Keller, J. E. Mapes et G. Cheroff. — *Phys. Rev.*, 1957, **108**, 663. S. P. Keller et G. D. Pettit. — *Phys. Rev.*, 1958, **111**, 1533.
[28] J. Lambe et C. C. Klick. — *J. Phys.*, 1956, **17**, 663.
[29] K. Lehovec. — *Phys. Rev.*, 1953, **92**, 253.
[30] N. F. Mott et R. W. Gurney. — *Electronic Processes in Ionic Crystals*. Oxford University Press, 1948, 161.
[31] J. B. Merrill et J. H. Schulman. — *J. Opt. Soc. Am.*, 1948, **38**, 471.
[32] K. I. Nakamura. — *J. Phys. Soc. Japan*, 1955, **10**, 715.
[33] I. Parfianovitch. — *Bull. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1957, **21**, 589; *Columbia Technical Translations*, 1958, **21**, 582.
[34] H. D. Polster. — *J. Opt. Soc. Am.*, 1952, **42**, 21.
[35] P. Pringsheim. — *Fluorescence and Phosphorescence*, New York, Interscience Pub., 1949, 545-556.
[36] J. T. Randall. — *Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 2.
[37] J. T. Randall et M. H. F. Wilkins. — *Proc. Roy. Soc.*, 1945, A **184**, 365.
[38] K. K. Rebane. — *Bull. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1957, **21**, 546; *Columbia Technical Translations*, 1958, **21**, 542.
[39] N. Riehl et H. Ortmann. — *J. Phys.*, 1956, **17**, 620.
[40] J. Roux. — *Comptes Rendus*, 1953, **236**, 2492; *Thèse Paris*, 1955.
[41] I. T. Steinberger, E. A. Braun et E. Alexander. — *J. Phys. Chem. Solids*, 1957, **3**, 133.
[42] S. Tutihasi. — *J. Opt. Soc. Am.*, 1956, **46**, 443.
[43] F. Urbach. — *Wiener Ber.*, 1930, **11** *a*, **139**, 363; *Cornell Symposium*, 127.
[44] H. D. Vasileff. — *Phys. Rev.*, 1954, **96**, 603; 1955, **97**, 891.
[45] F. Vigean et D. Curie. — *Comptes Rendus*, 1951, **232**, 955.
[46] G. C. Wallick. — *Phys. Rev.*, 1951, **84**, 375.

Imprimé avec les *Annales de Physique*. *Le Gérant* : G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1960, 1er TRIMESTRE, N° D'ORDRE 3380, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 4056. — 3-1960.

ÉTUDE
DE QUELQUES NIVEAUX EXCITÉS DU ^{11}B PAR LA MÉTHODE DES DISTRIBUTIONS ET CORRÉLATIONS ANGULAIRES DE STRIPPING (*)

Par Michel CROISSIAUX

INTRODUCTION

Parmi les méthodes de détermination du moment angulaire et de la parité des niveaux, nous avons utilisé la méthode de distributions et corrélations angulaires de stripping. La distribution angulaire permet de trouver la parité du niveau atteint, si l'on connaît celle du niveau initial, et de donner des limites au moment angulaire. Les corrélations angulaires peuvent fixer de manière plus précise le spin ainsi que le mélange de multipolarités du rayon γ de désexcitation.

Le mécanisme général des réactions de stripping peut se représenter par le schéma suivant :

$$X + (n + p) \rightarrow Y + n \text{ ou } p.$$

Le noyau cible X n'absorbe pas en entier le deutéron incident pour former un noyau composé ; seul le neutron (ou proton) pénètre dans le noyau tandis que le proton (ou neutron) continue son chemin sans subir d'interaction nucléaire notable.

Serber (1) (52), pour la première fois en 1947, a utilisé le terme

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences physiques et soutenue le 10 juin 1959 devant la Commission d'examen.

(1) Pour avoir un historique détaillé des questions de stripping, voir la revue des théories et résultats jusqu'en 1953 faite par Huby (28) et jusqu'en 1957 par Burcham (7) et Kinsey (7).

« stripping » quand il a étudié la production de neutrons rapides, issus de cibles bombardées par des deutérons de 190 MeV ; mais l'idée générale de ce type de réaction a été donnée beaucoup plus tôt par Oppenheimer et Phillips (41) en 1935 ; il s'agissait, au contraire, d'expliquer l'émission de protons, quand on bombarde une cible avec des deutérons de très faibles énergies. Peaslee (43), en 1948, a adapté la théorie de Serber aux réactions induites par des deutérons entre 2 et 15 MeV.

Ces théories étaient destinées à expliquer certains caractères des réactions *d-p* ou *d-n* : distribution des particules sortantes ou valeurs de la section efficace, sans distinguer les divers groupes d'énergies différentes.

Si le noyau résiduel Y est laissé dans un état excité bien défini, la particule sortante (*n* ou *p*) a une énergie qui ne dépend que de la direction d'émission. Aussi le résultat des calculs de Serber est la somme des distributions angulaires relatives aux divers niveaux de Y. On conçoit alors que, si les propriétés des niveaux (notamment moment angulaire et parité) ne sont pas identiques, les distributions soient différentes. C'est ce qu'ont trouvé expérimentalement Burrows, Gibson et Rotblat, en 1950 (9), en mesurant les distributions des protons de ^{16}O (d, p) ^{17}O relatives au niveau fondamental et au premier niveau excité de ^{17}O. La théorie de ces réactions a été développée d'abord par Butler (10) (11), en 1951. Bhatia et al. (3) ensuite ont adapté l'approximation de Born à ce problème. Enfin de nombreux auteurs (14) ont étudié la validité de la théorie de Butler et ont comparé ses résultats à ceux de la théorie de Bhatia et de ses collaborateurs. Les différentes théories conduisent à des distributions angulaires qui présentent un maximum vers l'avant. La position du maximum est différente selon la valeur du moment orbital de la particule capturée ; aussi la distribution expérimentale permet généralement la détermination du moment orbital l_c. La connaissance du moment angulaire et de la parité du niveau initial conduit donc à attribuer de façon univoque la parité du niveau final et à donner des limites au spin de ce niveau.

Des modifications ont été faites par de nombreux auteurs à la théorie de Butler pour tenir compte des effets coulombiens et de l'interaction de la particule émergente avec le noyau final, notamment par Horowitz et Messiah (26), Grant (24), Tobocman et Kalos (56) et Yoccoz (60). Horowitz et Messiah ont montré notamment que la position du pic principal est peu modifiée par rapport à celle qui est déterminée par la théorie de Butler, mais que la section efficace est plus petite que celle prévue par Butler d'un facteur 2 à 5.

A part le cas où le spin du niveau initial est $J_i = 0$ et $l_n = 0$ les dis-

tributions angulaires des protons ne permettent pas de déterminer de façon unique le moment angulaire du niveau atteint.

Dans le cas où le niveau est excité et donne lieu à l'émission d'un rayon γ, la mesure de la corrélation angulaire p-γ peut faciliter une détermination plus précise du spin du niveau.

Le problème des corrélations angulaires de radiations venant de noyaux excités produits par des réactions de stripping a été traité par de nombreux auteurs. Avec les approximations de la théorie de Butler, Biedenharn et al. (4), Gallaher et Cheston (20) ont traité le problème en termes de « channel spin », Satchelor et Spiers (49) en termes de moment total j de la particule capturée, Satchler (50) a indiqué les calculs de liaison entre les différents formalismes : channel spin, couplage j-j, couplage L-S. Horowitz et Messiah (27) ont ensuite étudié les modifications à attendre si l'on tient compte de la réaction des diverses ondes sortantes.

Nous nous sommes intéressés dans ce travail à la réaction $^{10}B(d, p)^{11}B$ et avons mesuré des distributions et corrélations angulaires p-γ pour les niveaux de 4,46, 5,03, 6,76, 6,81 et 7,30 MeV du ^{11}B. Nous avons également étudié la courbe d'excitation des protons relatifs au niveau fondamental et aux trois premiers niveaux excités du ^{11}B et mesuré des corrélations angulaires γ-γ dans la désexcitation des niveaux de 9,19 et 9,28 MeV du ^{11}B.

Dans le premier chapitre, nous exposons sommairement la théorie de Butler sur les distributions angulaires des protons et donnons les formules utilisées pour le calcul théorique des corrélations angulaires p-γ dans le plan d-p. Nous exposons la manière d'utiliser les coïncidences p-γ pour mesurer une distribution. Nous notons les résultats que l'on peut attendre des corrélations autour de la direction de recul.

Dans le deuxième chapitre, nous indiquons les résultats des calculs de Inglis et Kurath sur les niveaux du ^{11}B en tenant compte du couplage intermédiaire.

Le troisième chapitre est consacré à la description des techniques expérimentales. Nous rappelons les avantages et inconvénients des différents cristaux pour la détection des protons, nous décrivons les appareils et circuits utilisés et nous exposons les méthodes de mesures particulières à chaque expérience.

Dans le quatrième chapitre, nous indiquons les résultats expérimentaux.

Dans le cinquième chapitre, enfin, nous cherchons à interpréter les résultats et à comparer les moments angulaires à ceux qu'ont trouvés les autres auteurs et qu'ont proposés Inglis et Kurath.

CHAPITRE PREMIER

Exposé sommaire de la théorie des distributions et corrélations angulaires de stripping

A) **Distributions angulaires des protons** (¹). — Pour le calcul de la section efficace d'une réaction de stripping, Butler néglige les effets des interactions nucléaires suivantes :

1) interaction entre le noyau initial et le proton émergent p ;

2) interaction entre le proton et le neutron après sa capture par le noyau ;

3) diffusion élastique ou inélastique du deutéron ;

4) effets d'échange (heavy particle stripping).

Pour obtenir les caractères généraux des courbes de distributions on peut d'autre part :

5) ignorer le spin du proton et du neutron ;

6) ne pas tenir compte des interactions coulombiennes ;

7) remplacer le noyau initial par un champ de potentiel central s'étendant jusqu'à une distance r_0.

Soient ε_d, E_d, E_p, E_n respectivement l'énergie de liaison du deutéron, l'énergie du centre de gravité du deutéron, l'énergie du proton et du neutron, γ, k_d, k_p, k_n les moments correspondants, reliés aux énergies par les relations :

$$E_d = \frac{\hbar^2}{2m} k_d^2 ; \qquad E_p = \frac{\hbar^2}{2m} k_p^2 ; \qquad \varepsilon_d = -\frac{\hbar^2 \gamma^2}{m} ; \qquad E_n = \frac{\hbar^2}{2m} (ik_n)^2$$

m est la masse d'un nucléon (on prend : ik_n de manière que k_n soit réel, car dans les cas habituels, E_n est négatif).

On a :

$$E_n = E_d - \varepsilon_d - E_p.$$

Soit, de plus : $V(r_n)$ l'énergie potentielle du neutron dans le champ :

$$V(r_n) = 0 \quad \text{si} \quad r_n > r_0$$
$$V(r_n) = V(r_n) \quad \text{si} \quad r_n < r_0.$$

Le centre du champ est pris comme origine des coordonnées.

(¹) Pour la rédaction de ce paragraphe, nous nous sommes inspirés du livre de Butler et Hittmair (12). Nous obtenons ici la formule de la section efficace pour une réaction d-p, sujet du travail expérimental. La même formule est valable évidemment pour une réaction d-n, avec les mêmes approximations. Il suffit alors d'inverser les rôles du proton et du neutron.

La section efficace est déduite de la forme asymptotique, quand $r_p \to \infty$, de la fonction d'onde du système. On sait que la fonction d'onde générale du système est partout continue et a des dérivées continues. On doit considérer les deux régions $r_n < r_0$ et $r_n > r_0$, car pour $r_n = r_0$ le potentiel subit une discontinuité.

Pour $r_n \leqslant r_0$, la fonction d'onde du neutron $v(\vec{r}_n, k_p)$ satisfait à :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta v + [V(r_n) - E_n]v = 0. \tag{1}$$

Il est commode de développer $v(\vec{r}_n)$ en harmoniques sphériques :

$$v = \sum_{l'_n m'_n} \frac{f(l'_n m'_n, k_p, r_n)}{r_n} Y_{l'_n}^{m'_n}(\theta_n \varphi_n). \tag{2}$$

Les indices primés se rapportent aux ondes sortantes de protons, les indices non primés aux ondes incidentes. Dans ces conditions la fonction d'onde du système peut s'écrire :

$r_n \leqslant r_0$

$$\psi_{\text{interne}}(\vec{r}_n, \vec{r}_p) = \sum_{l'_n m'_n} Y_{l'_n}^{m'_n}(\theta_n \varphi_n) \int B(\vec{k}_p) \frac{f(l'_n m'_n, k_p, r_n)}{r_n} \exp.(i\vec{k}_p . \vec{r}_p) d\vec{k}_p \tag{3}$$

$B(\vec{k}_p)$ étant un facteur d'amplitude de même que $A(l, m, \vec{k}_p)$ ci-après. Pour la région $r_n \geqslant r_0$, on peut décomposer la fonction d'onde en deux termes :

$$\psi_{\text{externe}}(\vec{r}_n, \vec{r}_p) = \psi_1 + \psi_2. \tag{4}$$

On peut écrire :

$$\psi_1 = \sum_{l'_n m'_n} Y_{l'_n}^{m'_n}(\theta_n \varphi_n) \int A(l'_n m'_n, \vec{k}_p) \frac{h^{(1)}_{l'_n}(ik_n r_n)}{r_n} \exp.(i\vec{k}_p . \vec{r}_p) d\vec{k}_p \tag{5}$$

$h^{(1)}$ est la fonction de Hankel sphérique de première espèce.

Ceci correspond à la possibilité d'échappement pour le neutron ou tout au moins à sa pénétration à travers la barrière de potentiel.

La fonction

$$\psi_2 = \chi\, |\vec{r}_p - \vec{r}_n|\, \exp.\left(i\vec{k}_d . \frac{\vec{r}_p + \vec{r}_n}{2}\right) \tag{6}$$

est l'onde plane incidente du deutéron. χ est la fonction d'onde interne du deutéron.

Par analogie on peut l'écrire :

$$\psi_2 = \sum_{l_n m_n} Y_{l_n}^{m_n}(\theta_n \varphi_n) \int \frac{\Phi(l_n m_n \vec{k}_p, r_n)}{r_n} \exp.(i\vec{k}_p . \vec{r}_p) d\vec{k}_p. \tag{7}$$

Si l'on prend pour χ la fonction de Hulthen, on peut tirer de (6) et (7) :

$$\Phi = \mathrm{R}\frac{r_n}{2\pi^2} i^{l_n}\delta_{m_n,0}(2l_n + 1)^{1/2}\left[\frac{1}{\mathrm{K}^2+\gamma^2} - \frac{1}{\mathrm{K}^2+\zeta^2}\right] j_{l_n}(\mathrm{Q}r_n) \quad (8)$$

avec :

$$\vec{\mathrm{Q}} = \vec{k}_d - \vec{k}_p \qquad \mathrm{Q}^2 = k_d^2 + k_p^2 - 2k_dk_p\cos\theta_p$$

(θ_p est l'angle de diffusion),

et :

$$\vec{\mathrm{K}} = \frac{\vec{k}_d}{2} - \vec{k}_p,$$

E, ζ et γ sont des constantes numériques de la fonction d'onde interne du deutéron.

Les conditions à remplir par A, B et f sont :

$$[\psi_{\mathrm{int.}}]_{r_n=r_0} = [\psi_{\mathrm{ext.}}]_{r_n=r_0} \quad (9)$$

et

$$\left[\frac{\partial\psi_{\mathrm{int}}}{\partial r_n}\right]_{r_n=r_0} = \left[\frac{\partial\psi_{\mathrm{ext.}}}{\partial r_n}\right]_{r_n=r_0}. \quad (10)$$

En effectuant les calculs, on trouve, pour le cas : $l'_n \neq l_n$ et $m'_n \neq m_n$, que $f_{(r_n=r_0)}$ est proportionnel à $h^{(1)}_{r_n=r_0}$, c'est-à-dire :

$$\left[f(l'_n, m'_n, k_p, r_n)\right]_{r_n=r_0} = a(l'_n m'_n k_p)\left[h^{(1)}_{l'_n}(ik_nr_n)\right]_{r_n=r_0}. \quad (11)$$

Pour le cas $l'_n = l_n$ et $m'_n = m'_n$ l'équation équivalente à (11) est :

$$f(l_n, m_n, k_p, r_n) = a(l_nm_nk_p)[h^{(1)}_{l_n}(ik_nr_n) + b(l_nm_nk_p)h^{(2)}_{l_n}(ik_nr_n)] \quad (12)$$

a et b sont les facteurs de proportionnalité.

Le paramètre b n'est pas nul en général ; cependant il existe certaines valeurs définies de k_p : $k_{p\beta}$ telles que $b(k_{p\beta}) = 0$. Ces valeurs $k_{p\beta}$ correspondent aux valeurs de E_n, valeurs propres de l'équation (1), c'est-à-dire à la capture du neutron dans un état déterminé β. Si c'est un état lié, cela correspond à un niveau bien défini. Si l'on introduit le wronskien W[F, G] tel que :

$$\mathrm{W}[\mathrm{F}, \mathrm{G}] = \frac{\partial\mathrm{F}}{\partial r_n}\mathrm{G} - \mathrm{F}\frac{\partial\mathrm{G}}{\partial r_n} \quad (13)$$

on obtient, pour un couple déterminé de valeurs de l_n, m_n :

$$\mathrm{B}(l_n, m_n, \vec{k}_p) = \frac{\mathrm{W}[\Phi,\ h^{(1)}_{l_n}(ik_nr_n)]_{r_n=r_0}}{2k_na(l_n, m_n, k_p)b(l_n, m_n, k_p)} \quad (14)$$

$$\begin{aligned}\mathrm{A}(l'_n, m'_n, l_n, m_n, \vec{k}_p) &= \mathrm{B}(l_nm_n\vec{k}_p)a(l'_nm'_nk_p)\\ &+ \delta_{l_nl'_n}\delta_{m'_nm_n}[\mathrm{B}(l_nm_n\vec{k}_p)a(l_nm_nk_p)b(l_nm_nk_p) - \Phi]\end{aligned} \quad (15)$$

Les coefficients A et B sont alors obtenus en sommant sur l_n et m_n.

On peut maintenant remplacer A et B par leurs valeurs dans les équations (3) et (5). Dans (3), venant du facteur B, apparaît le terme $\frac{1}{b}$. Pour les valeurs $k_{p\beta}$, l'intégrand de (3) devient donc infini. Si l'on admet que le niveau a une largeur non nulle, les valeurs $k_{p\beta}$ ont une petite partie imaginaire. On peut alors intégrer par rapport à $d\vec{k}_p$. L'intégration angulaire peut être faite en développant :

$$\exp.\,(i\vec{k}_p.\vec{r}_p) \qquad \text{et} \qquad \mathrm{W}[\Phi,\, h^{(1)}]$$

en harmoniques sphériques. L'intégration radiale, si les pôles de la fonction ne correspondent pas à des valeurs réelles de $k_{p\beta}$, peut être effectuée par la méthode des résidus. On obtient alors pour la forme asymptotique de (3) :

$$\psi_{\text{int.}} \xrightarrow[\vec{r}_p \to \infty]{} 2\pi^2 \sum_\beta \frac{\exp.\,(ik_{p\beta}r_p)}{r_p} \frac{k_{p\beta}}{k_{n\beta}} v_\beta(\vec{r}_n) \times \frac{\mathrm{W}[\Phi(l_n, m_n, \vec{k}_{p\beta}, r_n), h^{(1)}_{l_n}(ik_{n\beta}r_n)]}{a(l_n m_n,\, k_{p\beta}) \frac{d}{dk_{p\beta}} b(l_n m_n k_{p\beta})}. \quad (16)$$

Pour $\psi_{\text{ext.}}$, le calcul est analogue. On trouve que la formule (16) convient encore comme développement asymptotique. La section efficace de diffusion est facilement dérivée de (16) si le neutron est capturé dans un état déterminé β.

$$\sigma_\beta(\theta_p) = \frac{8\pi^4 q_\beta k^3_{p\beta}}{k_d k^3_{n\beta}} \left| \sum_{l_n m_n} \mathrm{N}(l_n m_n,\, k_{p\beta}) \mathrm{W}[\Phi(l_n m_n,\, k_{p\beta} r_n),\, h^{(1)}_{l_n}(ik_n r_n)]_{r_0} \right|^2 \quad (17)$$

avec :

$$\mathrm{N} = \frac{1}{a \frac{db}{dk_{p\beta}}} \quad (18)$$

et :

$$q_\beta = \int |\, v_\beta\,|^2\, d\vec{r}_n. \quad (19)$$

Si l'on tient compte du fait que l'état propre β doit être caractérisé par un moment orbital L_β et une projection M_β, la sommation sur l_n et m_n disparaît ; on doit cependant garder la sommation sur M, car expérimentalement on ne distingue pas les particules ayant différentes projections.

A partir de l'équation (1) et du développement (2), on peut montrer que :

$$\mathrm{N}(\mathrm{L},\, \mathrm{M},\, k_p) = \frac{1}{q} \frac{k_n}{k_p} a(\mathrm{L},\, \mathrm{M},\, k_p). \quad (20)$$

Comme le neutron est capturé dans un état propre, on a $b = 0$.

Dans ces conditions :

$$a = \frac{f(\mathrm{L},\, \mathrm{M},\, k_p,\, r_0)}{h^{(1)}_{\mathrm{L}}(ik_n r_0)}. \quad (21)$$

De plus, f est indépendant de M ; on le voit à partir de l'équation (1).

Si l'on remplace β, N par les valeurs de (8) (20) (21), la section efficace peut être mise sous la forme :

$$\sigma(\theta_p) = D\left[\frac{1}{K^2+\gamma^2} - \frac{1}{K^2+\zeta^2}\right]^2 \left| W\left[r_n j_L(Qr_n), \frac{h_L^{(1)}(ik_n r_n)}{h_L^{(1)}(ik_n r_0)}\right]_{r_n=r_0}\right|^2 \quad (22)$$

avec :

$$D = \frac{2R^2}{q}(2L+1)\frac{k_p}{k_d} f^2(L, k_p, r_0) \quad (23)$$

D est un facteur dépendant uniquement des conditions initiales et non de l'angle de diffusion.

f est la probabilité de trouver le neutron à la surface du noyau, elle est liée à la « largeur réduite » du niveau final introduite par Wigner et Eisenbud (58).

On a négligé jusqu'à présent certains paramètres des réactions nucléaires (hypothèses 5 et 7) ; on doit tenir compte des spins du deutéron, du proton, du neutron et des moments angulaires des noyaux initial et final, j_i et j_f. La méthode de calcul reste la même ; les valeurs possibles de l_n sont alors restreintes aux conditions :

$$\left|\vec{j_i} + \vec{j_f} + \vec{\tfrac{1}{2}}\right|_{\text{minimum}} \leqslant l_n \leqslant j_i + j_f + \frac{1}{2}$$

et l_n pair si les deux niveaux i et f sont de même parité, impair si les deux niveaux i et f sont de parité opposée.

Le noyau initial i a une masse finie. La partie angulaire de la section efficace (22) conserve la même forme, si l'on prend comme origine des coordonnées, le centre de gravité de tout le système et non le centre du noyau initial et si :

$$\vec{Q} = \vec{k_d} - \frac{M_i}{M_f}\vec{k_p} \quad (24)$$

où M_i et M_f sont les masses des noyaux initial et final.

C'est cette fonction angulaire que nous avons utilisée dans nos calculs, avec :

$$\gamma = 0{,}23 \cdot 10^{13}\ \text{cm}^{-1}$$
$$\zeta = 1{,}6 \cdot 10^{13}\ \text{cm}^{-1}.$$

Rayon nucléaire r_0. — Le paramètre r_0 a été considéré jusqu'à présent comme le rayon du noyau initial. Les conditions imposées à r_0 étaient les suivantes :

1) r_0 est assez grand, de manière que le neutron ne subisse pas d'interaction de la part du noyau initial, si $r_n > r_0$.

2) r_0 est assez petit, tel que, si $r_n < r_0$, le neutron subisse une forte interaction de la part du noyau initial et que le proton n'interagisse pas avec le noyau final.

Ces deux conditions contradictoires ont été satisfaites dans les calculs

précédents, car on supposait une discontinuité dans l'interaction à r_0. Ce n'est pas le cas dans la réalité, car si les forces nucléaires diminuent rapidement avec la distance, leur portée n'est cependant pas nulle. Aussi r_0, pour la comparaison avec les courbes expérimentales de distribution, devient un paramètre ajustable selon la réaction et l'énergie de bombardement.

On peut considérer notamment que si l'énergie des deutérons augmente, r_0 doit diminuer légèrement pour satisfaire à la condition 2 ci-dessus.

Dans les calculs, nous avons pris :

$$r_0 = 5 \;. 10^{-13} \text{ cm} \quad \text{si} \quad E_d = 4{,}6 \text{ MeV}$$
$$r_0 = 5{,}5 . 10^{-13} \text{ cm} \quad \text{si} \quad E_d = 1{,}25 \text{ MeV}.$$

B) **Corrélations angulaires** p-γ. — Soit j_i, j, j_f les moments angulaires des niveaux initial, intermédiaire et final. Le neutron est capturé avec un moment orbital l_n ; la multipolarité du rayon γ de désexcitation est L. La formule de corrélation angulaire peut être déduite des matrices de densité de l'état intermédiaire, d'une part en termes de la matrice de densité E_1 de l'état initial et du neutron, d'autre part en termes de la matrice de densité E_2 de l'état final et de la radiation γ. En effet, on peut écrire (5) :

$$W(\vec{d}\vec{p}\vec{\gamma}) = \sum_{mm'} E_1(j_i l_n s_n k_p, jmm')E_2(j_f L, jmm') \tag{25}$$

où s_n est le spin du neutron.

Pour une radiation γ de multipolarité pure L, on a (5) :

$$\left.\begin{aligned} E_2 = \sum_{\nu_2} (-)^{j_f - m + 1}(2j+1)(2L+1) & \; (j_f \| T(L) \| j)^2 \\ & \times C(L, L, \nu_2, 1-1)C(j, j\, \nu_2, m_n - m') \\ & \times W(j, j, L, L\,;\, \nu_2 j_f)D(\nu_2, m'-m, 0, R_2) \end{aligned}\right\} \tag{26}$$

où les C sont des coefficients de Clebsch-Gordan ; W est un coefficient de Racah, D une matrice de rotation (R_2 décrit une rotation), $(j_f \| T \| j)$ un élément de matrice réduit.

On peut tirer E_1 de la forme asymptotique de la fonction d'onde, analogue à la formule (16) dans le cas réel nucléaire où l'on tient compte du spin des différentes particules.

Si l'on prend la notation du channel spin :

$$\vec{s} = \vec{j_i} + \vec{s_n} \tag{27}$$

on trouve, pour une valeur du channel spin :

$$\left.\begin{aligned} E_1 = \sum_{\nu_1} (-)^{s-m}(2l_n+1)[g_{l_n}(\theta_p)]^2 N^2 C(l_n, l_n, \nu_1, 0, 0) \\ C(j, j, \nu_1\, m, -m')W(j, j, l_n, l_n, \nu_1, s)D(\nu_1, m'-m, 0, R_1) \end{aligned}\right\} \tag{28}$$

où $[g_{l_n}(\theta_p)]^2$ est la fonction angulaire de la distribution (formule 22).

Quand on effectue les calculs suivant la méthode décrite par Biedenharn et Rose (5), la fonction de corrélation devient :

$$\left.\begin{aligned} W_s(\vec{d}, \vec{p}, \vec{\gamma}) = \Lambda[g_{l_n}(\theta_p)]^2 \sum_\nu C(l_n, l_n, \nu, 0, 0)\, C(L, L, \nu, 1 - 1) \\ W(j, j, l_n, l_n, \nu, s)\, W(j, j, L, L, \nu, j_f)\, P\left(\frac{\vec{Q}.\vec{\gamma}}{|\vec{Q}.\vec{\gamma}|}\right) \end{aligned}\right\} \quad (29)$$

où Λ contient toutes les constantes qui n'interviennent pas dans la corrélation.

L'angle qui entre en jeu est l'angle entre la direction du rayon γ et celle du noyau de recul (ou de façon équivalente, celle du neutron capturé). Avec les approximations de Butler, la réaction de d-p-γ apparaît donc, du point de vue des corrélations, comme identique à la réaction n-γ, c'est-à-dire à l'absorption du neutron.

La corrélation est symétrique par rapport à la direction $\vec{Q}$. Horowitz et Messiah (27) ont montré, pour le cas $l_n = 1$, que l'introduction des effets coulombiens et nucléaires peut modifier la position de l'axe de symétrie. Une mesure précise de la corrélation pourrait indiquer le déplacement éventuel de cet axe.

La formule de corrélation que nous avons tirée est indépendante de l'angle de détection des protons. En effet, si $\vec{k_p}$ change, $\vec{Q}$ est modifié, mais la formule 29 reste la même. Huby et al. (29) et Satchler (51) ont montré que si l'on utilise des ondes déformées au lieu d'ondes planes pour le deutéron et le proton, la corrélation peut être atténuée.

Dans le cas d'un mélange de multipolarités de radiation γ, on applique les méthodes habituelles et la corrélation peut être mise sous la forme :

$$W = W_I + 2\delta W_{II} + \delta^2 W_{III}$$

où W_I, W_{III} représentent les corrélations des cas purs et W_{II} celle due au mélange.

En vue de la comparaison des résultats expérimentaux à ceux que prévoient les couplages j-j et L-S, Satchler (50) a indiqué les formules de transformation correspondantes. En couplage j-j, on a alors :

$$W_{j_n} = x W_{s_1} + (1 - x) W_{s_2} \quad (30)$$

x étant la quantité de channel spin $s_1 = j_i + \frac{1}{2}$ et j_n le moment total du neutron capturé.

$$\text{Pour :} \quad j_n = l_n - \frac{1}{2},\ x_{l_n - 1/2} = \frac{(j_i + j + l_n + 3/2)(j_i - j + l_n + 1/2)}{(2j_i + 1)(2l_n + 1)}. \quad (31)$$

$$\text{Pour :} \quad j_n = l_n + \frac{1}{2},\ x_{l_n + 1/2} = 1 - x_{l_n - 1/2}. \quad (32)$$

De même en couplage L-S :

$$W_{L\text{-}S} = yW_{s_1} + (1 - y)W_{s_2}$$
$$y^{1/2} = (2S + 1)^{1/2} W(SsLl_n ; L_i j) W(L_i S_i s 1/2 ; j_i S)$$

L et S étant le moment orbital et le spin du niveau de moment total J.

La comparaison d'une corrélation angulaire aux courbes théoriques correspondant aux couplages j-j et L-S est intéressante.

En effet, si toutes les propriétés des niveaux, radiations γ et particules lourdes sont connues, on peut déterminer le couplage.

Les formules théoriques de corrélation angulaire ont été trouvées à partir des approximations de Butler. Aussi les conclusions précédentes peuvent être sûres seulement dans la mesure où on admet ces approximations. Notamment, comme nous l'avons signalé plus haut, l'utilisation des ondes déformées et l'introduction des corrections coulombiennes et nucléaires, peuvent modifier l'anisotropie et l'axe de symétrie.

C) **Corrélation autour de la direction de recul du noyau.** — Une méthode de vérification des approximations de Butler est la mesure de

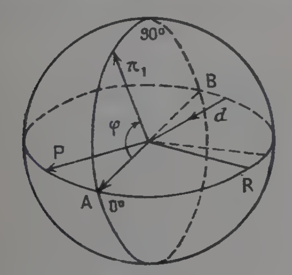


Fig. 1 *a*.

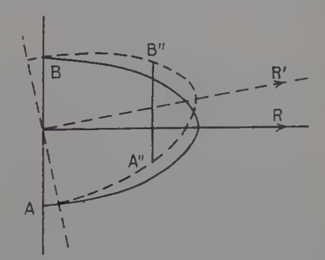


Fig. 1 *b*.

la corrélation dans un plan perpendiculaire à la direction de recul du noyau. En effet, si les approximations sont justifiées, la corrélation est isotrope (formule 29 où $\vec{Q}.\vec{\gamma} = \text{Cte}$). L'intensité du rayonnement γ dans l'espace, dans le cas $l_n = 1$, est un ellipsoïde de révolution autour de l'axe R. En effet, la corrélation dans ce cas est de la forme : $1 + aP_2(\cos\theta)$. Cependant les interactions coulombiennes et nucléaires ont pour effet, non seulement de faire tourner l'axe R en R′ (p. 418), mais aussi de modifier l'ellipsoïde de manière à ce qu'il ne soit plus de révolution (27). Si donc une anisotropie apparaît dans la corrélation autour de recul, on peut l'interpréter éventuellement comme due aux corrections coulombiennes et nucléaires.

Cependant quel que soit l'ellipsoïde, l'intensité du rayonnement reste le même aux points A et B (fig. 1 *a*), car le centre de l'ellipsoïde reste

inchangé. Si les intensités de ces deux points sont différentes, c'est que la contribution du stripping est faible. Ces conclusions ne sont valables que si la corrélation est mesurée dans le plan π_1 passant par le centre.

En effet, si l'axe de symétrie est en R' et si l'on mesure la corrélation autour de l'axe R, une différence d'intensités en A" et B" (fig. 1*b*) peut signifier aussi bien que l'axe R n'est pas l'axe de symétrie ou que le niveau n'est pas atteint par stripping.

D) **Distribution angulaire de protons par méthode de coïncidence.** — On a vu (formule 29) que :

$$W(\vec{d}\vec{p}\vec{\gamma}) = [g\iota_n(\theta_p)]^2 H(\theta_\gamma \varphi_\gamma)$$

où $H(\theta_\gamma \varphi_\gamma)$ représente la corrélation angulaire p-γ. Cette formule montre que l'on peut mesurer une distribution angulaire de protons à l'aide de coïncidences, si H reste constant pendant les mesures. En fait, ce n'est pas le cas ; en effet si θ_p varie, Q et donc l'origine des angles est modifiée.

Si, dans le plan *d-p*, la corrélation angulaire H pour un θ_p donné est isotrope ou faiblement anisotrope, et si l'on admet que l'anisotropie varie peu quand θ_p change (exact en toute rigueur, si les approximations de Butler sont vérifiées) la mesure de corrélation correspond à la distribution angulaire.

Si la corrélation dans le plan *d-p* est très anisotrope, il faut en tenir compte pour la distribution.

CHAPITRE II

Résultats de la théorie du couplage intermédiaire pour le ^{11}B

Différents modèles ont été proposés pour expliquer l'ordre et la séparation des niveaux d'énergie des noyaux. Dans le modèle *jj* (33), on considère que la force de couplage spin-orbite est grande, c'est-à-dire que pour chaque nucléon individuel i, $\vec{l_i}$ et $\vec{s_i}$ se couplent pour donner un moment résultant $\vec{j_i}$. Les $\vec{j_i}$ sont alors couplés pour donner le $\vec{J}$ total du noyau.

Dans le modèle L-S (18), au contraire, le couplage spin-orbite est négligé et on considère une interaction telle que tous les $\vec{l_i}$ sont couplés ensemble pour donner un $\vec{L}$, de même les $\vec{s_i}$ pour donner $\vec{S}$.

Aussi, Inglis (30), puis Lane (36) ont suggéré que le couplage réel devait se placer entre ces deux extrêmes. Pour les calculs (30), les fonctions d'onde des nucléons utilisées ont été celles qui correspondent à un potentiel d'oscillateur harmonique. Les paramètres qui entrent en jeu dans les calculs viennent du terme de spin-orbite pour un nucléon $a(\vec{l_i}\,\vec{s_i})$ et de l'interaction centrale à deux corps. Pour les noyaux de la couche p, on peut décrire le couplage au moyen des intégrales directes L et d'échange K (30). En prenant K comme unité

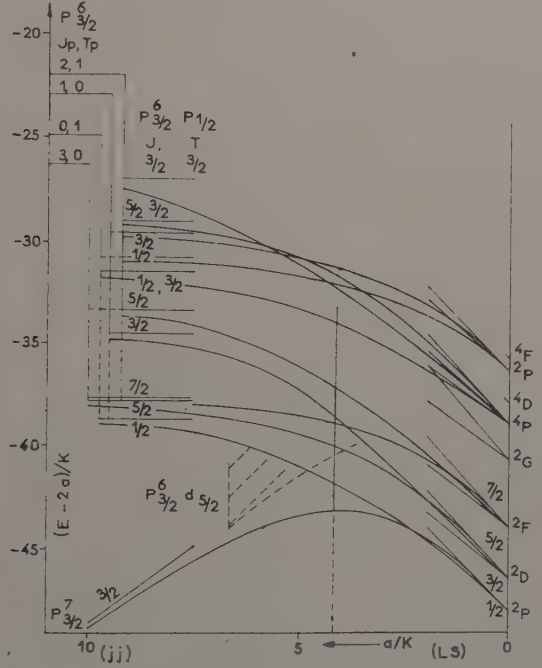


Fig. 2. — Couplage intermédiaire dans les noyaux ^{11}B et ^{11}C.

d'énergie, les résultats sont donnés en fonction des paramètres $\frac{a}{K}$ et $\frac{L}{K}$. La quantité $\frac{a}{K}$ mesure la force de l'interaction spin-orbite par rapport à la force centrale. Si $\frac{a}{K}$ est grand, on est dans le cas du couplage j-j. Pour $\frac{a}{K} = 0$, on a le couplage L-S. La grandeur $\frac{L}{K}$ mesure le rapport du rayon nucléaire à la portée des forces nucléaires. Il varie de 3 à l'infini si la portée des forces nucléaires varie de 0 à ∞. Inglis choisit $\frac{L}{K} = 6$.

Nous reproduisons (fig. 2) le schéma des niveaux du ^{11}B à partir des calculs de Inglis. Pour ce noyau, les calculs n'ont pas été faits entièrement, les résultats sont obtenus par interpolation en calculant l'énergie des niveaux pour les deux cas extrêmes : couplage *jj* et LS et la pente des tangentes en ces deux cas.

Kurath (34) a repris l'étude des noyaux de la couche *p*. Il a pu, à l'aide de machines à calculer électroniques, tracer complètement les courbes en prenant $\frac{L}{K} = 6{,}8$ (fig. 4 *c*). De façon générale, la variation de $\frac{L}{K}$ n'entraîne pas de grand changement dans les courbes de moments magnétiques, sauf peut-être pour le noyau de ^{11}B (fig. 4 *a*) et n'affecte presque pas le schéma des niveaux (fig. 4 *b*). Seuls les niveaux hautement excités changent rapidement en fonction de $\frac{L}{K}$.

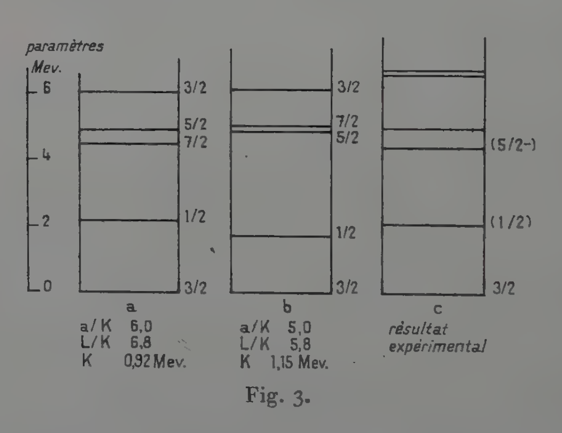


Fig. 3.

Comme le montre la figure 2, les courbes de Inglis conduisent pour $\frac{a}{K} = 4{,}2$ à la suite des niveaux $\frac{3}{2}, \frac{1}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}, \frac{3}{2}$. On peut cependant, avec les courbes de Kurath, voir l'incidence de la variation des différents paramètres.

De la figure 4 *a*, on voit que les valeurs de $\frac{a}{K}$ entre 2,5 et 5 ou 6 peuvent convenir selon la valeur de $\frac{K}{L}$. Les figures 4 *b* et 4 *c* indiquent, que pour avoir un niveau fondamental avec $J = \frac{3}{2}$ et une séparation assez grande jusqu'au niveau de 2,14 MeV, il faut que $\frac{a}{K}$ soit près de 5 ou 6. Les schémas de niveaux obtenus à partir de deux jeux de paramètres sont indiqués sur la figure 3. Les moments angulaires sont en accord avec ceux que proposent Inglis, l'ordre varie selon les valeurs des paramètres.

En vue d'obtenir des renseignements plus précis sur les niveaux de la couche p, Kurath (35) a calculé les largeurs des transitions M_1 et E_2 à partir des formules données par Lane et Radicati (37) :

$$\Gamma(M_1) = 2{,}76 \times 10^{-3}\, E^3 \Lambda(M_1),$$

$$\Gamma(E_2) = 8{,}02 \times 10^{-6}\, E^5 \Lambda(E_2).$$

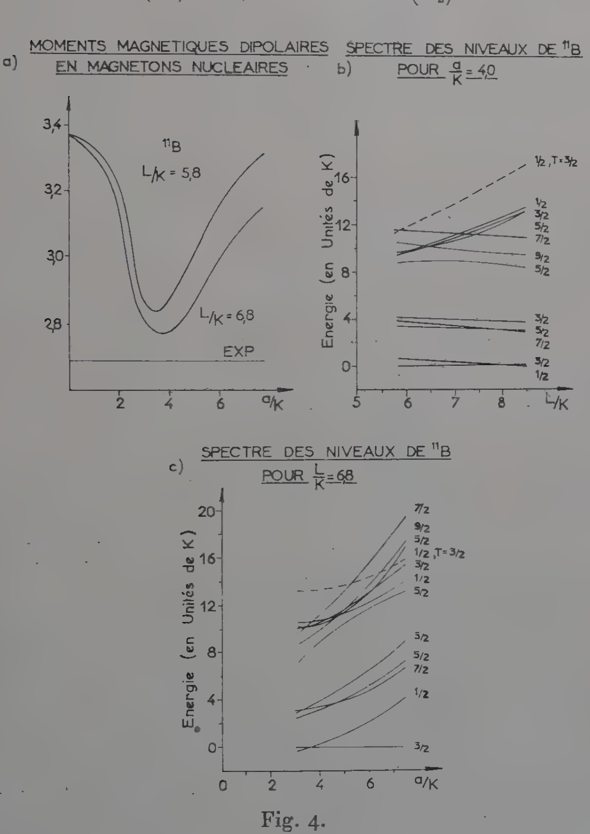


Fig. 4.

Γ est donné en électrons-volts,

E est l'énergie de la transition en MeV.

$\Lambda(M_1)$ et $\Lambda(E_2)$ sont des quantités qui contiennent le carré de l'élément de matrice de la transition et sont calculées par Kurath pour différentes valeurs de $\frac{a}{K}$. Nous reproduisons ci-après un tableau donnant les Λ pour $\frac{a}{K} = 4{,}5$ et 6, pour les transitions intéressant le travail expérimental ci-après.

TABLEAU I

J_i J_f \ $\frac{a}{K}$	$A(M_1)$		$A(E_2)$	
	4,5	6	4,5	6
$\frac{3}{2}$ $\frac{3}{2}$	5,51	5,63	0,092	0,073
$\frac{5}{2}$ $\frac{3}{2}$	1,54	1,69	1,120	1,070

On obtient alors le mélange des multipolarités de radiation γ, par :

$$\delta^2 = \frac{\Gamma(E_2)}{\Gamma(M_1)}.$$

CHAPITRE III

Techniques expérimentales.

Introduction. — Pour les mesures de distributions et corrélations angulaires, nous avons utilisé un spectromètre à scintillation [1] ; dans ce chapitre, nous étudions d'abord la détection des protons et des rayons γ. Nous décrivons ensuite rapidement les circuits électroniques et l'appareillage mécanique. Nous indiquons également la méthode de centrage et la manière de faire les mesures, nous donnons enfin quelques détails sur le spectromètre à paires externes qui nous a permis d'identifier et de séparer les rayonnements γ les plus intenses de la réaction.

A) **Détection des rayonnements γ.** — La détection des rayonnements γ à l'aide de cristaux de NaI (Tl) est bien connue. Nous avons utilisé un cristal de NaI (Tl) de 2″ de diamètre et 2″ de longueur, monté sur un photomultiplicateur RCA 6342. Bien que le temps de montée des impulsions soit de $2{,}5 \cdot 10^{-7}$ sec, on peut cependant obtenir des temps de résolution assez courts et éviter ainsi que le pourcentage des coïncidences fortuites soit trop élevé.

[1] Une partie des dispositifs expérimentaux a été utilisée par A. Gallmann (21). Nous les avons modifiés afin de les adapter aux mesures de distributions et corrélations angulaires de stripping.

B) **Détection des protons.** — Nous avons passé en revue divers scintillateurs afin de choisir celui qui convenait le mieux à notre étude :

a) L'utilisation d'un cristal de NaI (Tl) présente des avantages : grand rendement lumineux et temps de montée de l'impulsion identique à celui du détecteur des rayons γ. Cependant l'efficacité du NaI est grande aux rayons γ et aux électrons ; à la spectrographie des protons se superpose un fond parasite. Aussi on a intérêt à utiliser un cristal d'épaisseur correspondant juste à l'absorption complète des particules les plus énergiques. Mais le NaI est déliquescent ; le travail du cristal est donc assez délicat.

Les cristaux les plus minces à notre disposition étaient des cristaux scellés de 2 mm d'épaisseur. La feuille d'aluminium de $\frac{3}{100}$ mm d'épaisseur qui protège le cristal de l'humidité de l'air absorbe les protons de faible énergie ; en outre, les protons les plus énergétiques de la réaction sont absorbés par moins de 1 mm de NaI ; on a alors un fond parasite plus important que celui qui correspondrait à un cristal dont l'épaisseur serait juste suffisante pour l'absorption complète des protons.

b) Les cristaux de KI (Tl) et CsI (Tl) présentent l'avantage de ne pas être hygroscopiques. On peut les tailler plus facilement. Pour les mesures, nous ne les avons cependant pas utilisés car le temps de montée de l'impulsion dans ces cristaux, de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-6} sec, est plus long que celui du détecteur de rayons γ. Cela rend plus difficile le fonctionnement du circuit de coïncidences rapides.

c) Nous avons finalement utilisé le scintillateur plastique « NE 102 » fourni par « Nuclear Enterprises ». Ce cristal peut être taillé facilement et le fond parasite, formé d'impulsions dues aux rayons γ, aux électrons et aux neutrons, peut être réduit au minimum. Des protons de 9 MeV sont absorbés complètement par un scintillateur de 1 mm d'épaisseur. Dans ces conditions, le fond. pour la réaction $^{10}B(dp)\,^{11}B$, devient important pour les protons de 2,5 MeV. Le temps de montée des impulsions ($4 \cdot 10^{-9}$ sec), meilleur que celui du cristal de NaI pour les rayons γ convient aussi pour les coïncidences rapides. Le rendement lumineux est plus faible que celui du NaI (environ 7 p. 100) mais est encore suffisant.

De façon générale, divers facteurs limitent la résolution des pics de protons :

1) la largeur en énergie du faisceau ;

2) l'épaisseur de la cible ;

3) la variation d'énergie des protons en fonction de l'angle sous-tendu par le cristal ;

4) le straggling dans les absorbants d'aluminium placés devant le compteur dans les cas signalés plus loin. L'effet est au maximum de 1,7 p. 100 (17) ;

5) la largeur due à l'ensemble détecteur.

Les trois premiers facteurs jouent peu de rôle dans notre cas ; en effet, l'énergie de bombardement est connue à 15 keV près et la cible a une épaisseur de 60 keV à $E_d = 1,25$ MeV, d'autre part, on peut placer le compteur proton assez loin pour que l'angle sous-tendu par le cristal soit petit. Pour améliorer la résolution en jouant sur l'ensemble

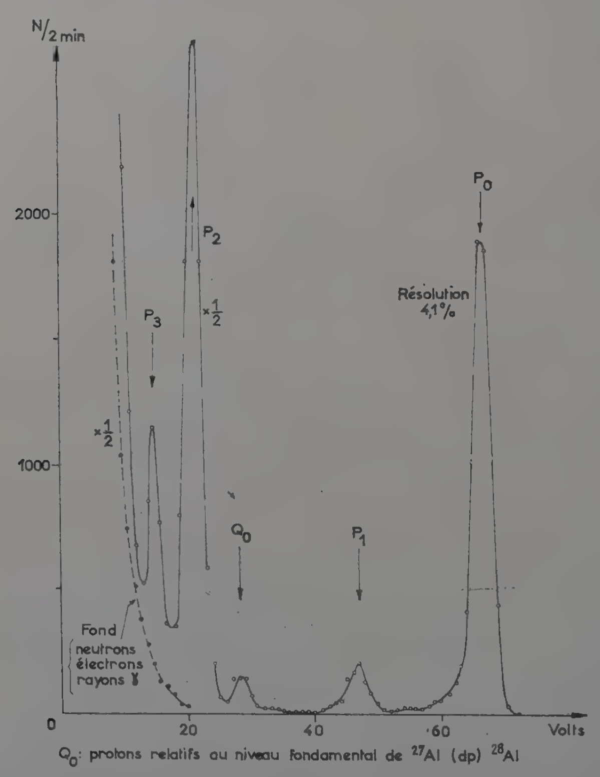


Fig. 5. — Spectrographie des protons de la réaction ^{10}B (*dp*) ^{11}B. Détection à 0°. Cristal de 1 mm d'épaisseur.

détecteur, nous avons sélectionné le meilleur photomultiplicateur parmi un lot de 6.

La résolution obtenue est de 4,1 p. 100 pour un groupe de protons de 8,5 MeV (fig. 5) [1]. Elle est suffisante pour séparer les divers groupes correspondant :

[1] Par la suite, nous appellerons P_0 le groupe des protons relatifs au niveau fondamental de ^{11}B, et P_1, P_2, P_3, P_4, P_5, P_6 les groupes de protons correspondant respectivement aux niveaux de 2,14, 4,46, 5,03, 6,76, 6,81, 7,30 MeV du ^{11}B.

1) au niveau fondamental de ^{11}B (P_0) ;
2) au niveau de 2,14 MeV (P_1) ;
3) au niveau de 4,46 MeV (P_2) ;
4) au niveau de 5,03 MeV (P_3).

La figure (6) montre que l'amplitude des impulsions est proportionnelle à l'énergie. Pour le vérifier, nous avons tenu compte du fait que l'absorption due au support de la cible est différente pour les divers groupes de protons.

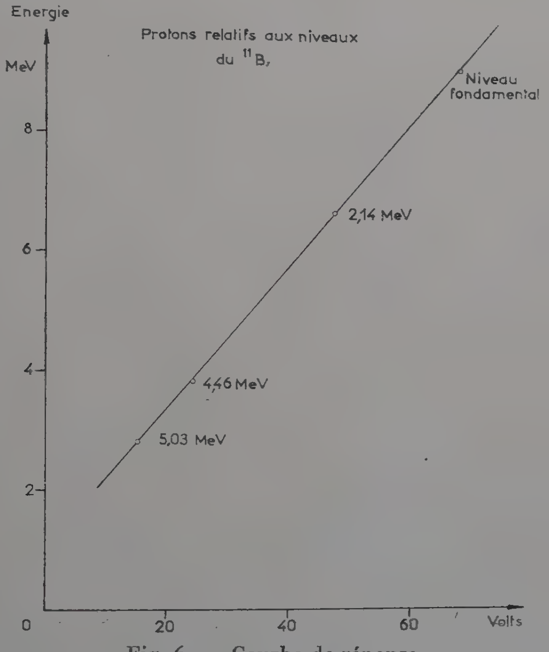


Fig. 6. — Courbe de réponse aux protons d'un scintillateur plastique : NE 102.

Nous voyons cependant (fig. 5) qu'il existe un fond parasite au niveau du groupe P_3. Ce fond est dû aux neutrons et aux électrons positifs de la réaction ^{10}B (d, n) obtenue en même temps que la réaction ^{10}B (d, p) et aux rayons γ des deux réactions.

Pour éliminer en partie ce fond, nous avons utilisé un scintillateur de 0,5 mm d'épaisseur. Dans ces conditions, les quatre groupes cités ci-dessus ne peuvent être absorbés en même temps dans le cristal. Les groupes P_0 et P_1 traversent le cristal et donnent un pic de saturation (fig. 7). Cependant le fond est négligeable pour les protons du niveau de 5,03 MeV (P_3). Pour que le groupe P_0 apparaisse, il faut intercaler

des absorbants afin que l'énergie restante des protons puisse être complètement absorbée par le plastique (fig. 7).

Dans les spectres ci-dessus, le compteur proton est placé dans le prolongement de la direction du faisceau, c'est-à-dire que l'on détecte à 0°. Les protons doivent traverser le support de la cible avant de pénétrer dans le cristal. Nous ne pouvons dans ce cas détecter les protons de faibles énergies.

Afin de détecter les groupes de protons P_4, P_5, P_6, nous avons

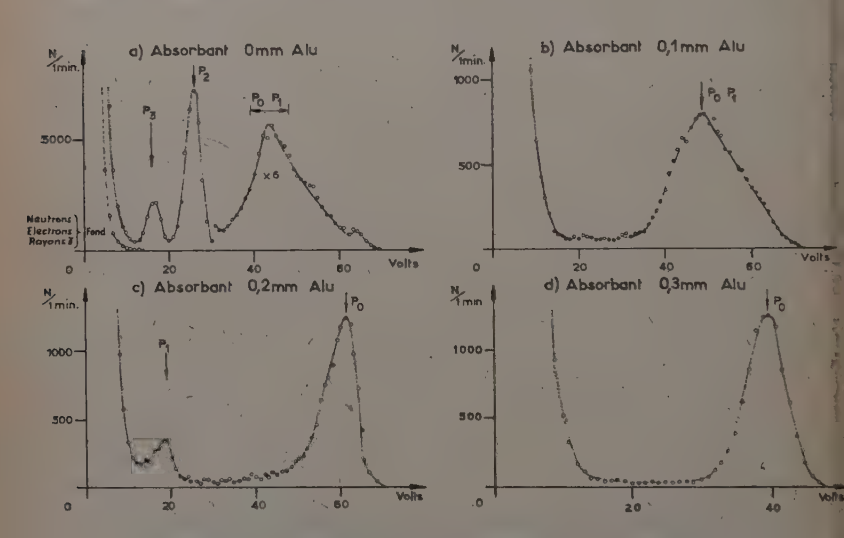


Fig. 7. — Spectrographie des protons de ^{10}B (dp) ^{11}B.
Plastique de 0,5 mm d'épaisseur à 0°. La cible a un support de 0,005''.

placé le compteur à 90° du faisceau et la cible à 45°. Si l'on travaille par réflexion par rapport au support, les protons ont alors à traverser l'équivalent de 1 cm d'air ; ceci correspond aux fenêtres qui assurent l'étanchéité au vide du tube porte-cible et l'opacité à la lumière du compteur proton et aussi à l'air séparant ces fenêtres. Les spectres obtenus (fig. 8) montrent que l'on obtient effectivement les groupes P_4, P_5, P_6.

Dans le but de détecter les protons d'énergies de plus en plus faibles, nous avons placé le cristal dans le vide pour éviter les absorptions dans les fenêtres. Du point de vue de l'énergie des protons détectés, cela n'amène aucune amélioration car il faut intercaler :

1) un écran entre la cible et le cristal pour éviter d'avoir des impulsions dans le compteur dues à la fluorescence de la cible bombardée ;

2) un absorbant suffisant pour arrêter les deutérons diffusés élastiquement.

Pour ces raisons, il semble que, pour un compteur à scintillation, un pic de protons d'énergie inférieure à 2 MeV ne puisse apparaître.

C) **Circuits électroniques.** — Nous avons utilisé comme circuit à coïncidences, un circuit classique rapide-lent analogue à celui que nous

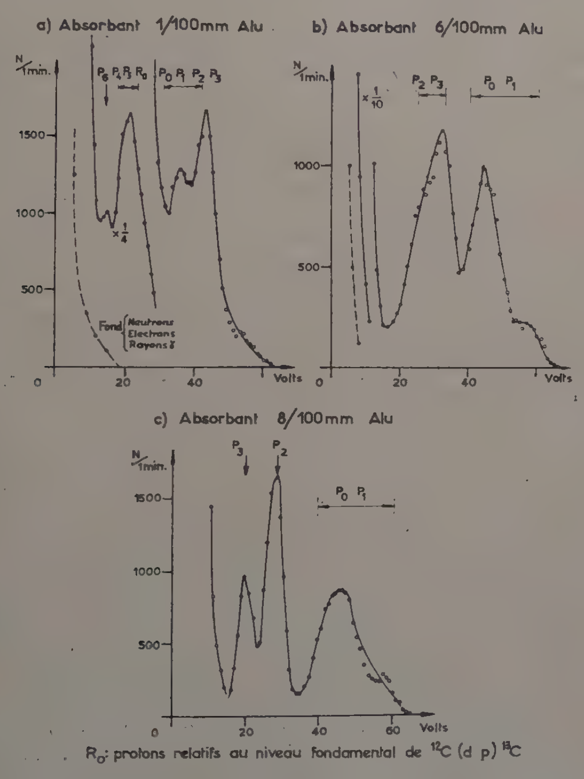


Fig. 8. — Spectrographie des protons de ^{10}B (dp) ^{11}B.
Cristal de 0,5 mm d'épaisseur à 90°.

avons utilisé dans des travaux antérieurs (22). Les impulsions proportionnelles d'un canal latéral sont envoyées sur un analyseur à 100 canaux RIDL. Pour les corrélations angulaires, les coïncidences triples lentes ouvrent une « porte » située sur un canal proportionnel. Les analyseurs à une bande permettent d'obtenir les coïncidences correspondant à un niveau déterminé. L'échelle du compteur fixe sert

de moniteur et indique les variations de rendement de la réaction, dues soit à une instabilité du faisceau, soit à une détérioration de la cible.

Dans le circuit rapide, nous devons tenir compte de certains facteurs.

1) Le proton a un temps de vol non nul. Si le rayon γ et le proton partent de la cible en même temps, le proton arrive au compteur un temps t_0 après le rayon γ.

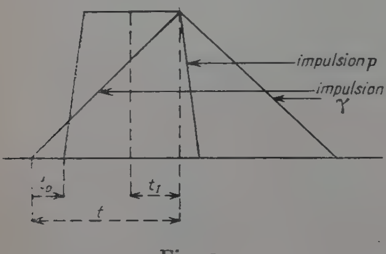


Fig. 9.

Pour un parcours de 6 cm $t_0 = 2{,}5 . 10^{-9}$ sec pour un proton de 3 MeV.

Pour un parcours de 6 cm $t_0 = 1{,}3 . 10^{-9}$ sec pour un proton de 10 MeV.

2) Le temps de montée des impulsions dans les cristaux plastiques de NaI est très différent (fig. 9) : $2{,}5 . 10^{-7}$ sec pour les rayons γ et $4 . 10^{-9}$ sec pour les protons. L'emploi d'une haute tension élevée pour le photomultiplicateur du canal γ et de deux amplificateurs à large bande en série permet de réduire le temps t, où l'impulsion γ arrive à un maximum.

Ces deux facteurs montrent qu'il faut généralement introduire un retard t_1 dans le canal proton, pour que la coïncidence puisse se faire correctement. Au début de chaque expérience, nous avons dû faire une courbe de résolution afin d'adapter le retard. Celui-ci est environ $3 . 10^{-9}$ sec. Le temps de résolution du circuit est $\tau = 3 . 10^{-9}$ sec. La

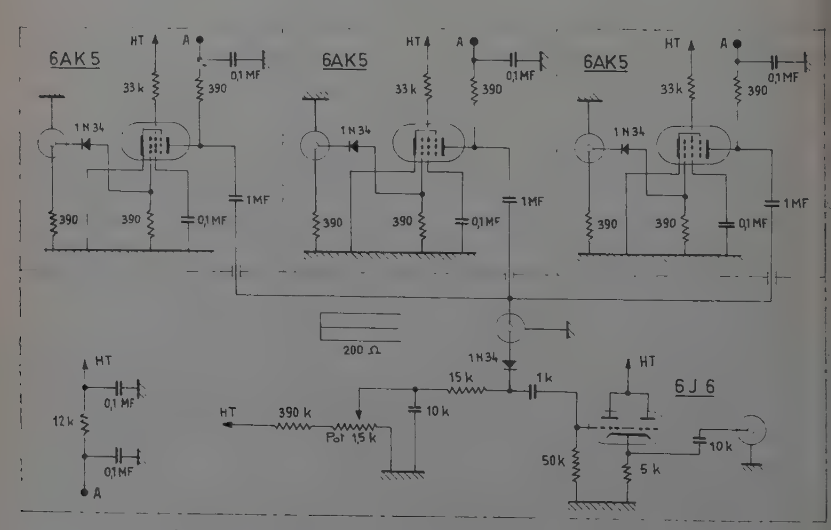


Fig. 10. — Circuit de coïncidences triples rapides.

mesure des coïncidences fortuites se fait par l'introduction dans un des canaux d'un retard de 5.10^{-8} sec, très long par rapport au temps de résolution du circuit.

D) **Spectromètre à paires externes.** — Dans le but de reconnaître les rayons γ de la réaction étudiée, nous avons été amenés à monter un spectromètre à paires externes. Pour éviter les coïncidences fortuites assez nombreuses avec un circuit de temps de résolution lent $\tau = 10^{-6}$ sec, nous avons construit un circuit de triples rapides ($\tau \sim 8.10^{-9}$) basé sur le même principe que le circuit de doubles cité antérieurement (22). Nous en reproduisons le schéma ci-contre (fig. 10). Les coïncidences triples lentes étaient formées par les impulsions des deux canaux latéraux placés en analyseur à une bande autour de l'énergie de 511 keV et celles du circuit de coïncidences triples rapides.

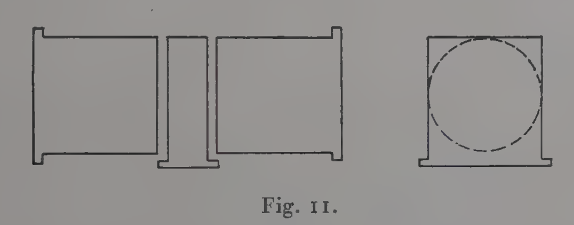


Fig. 11.

Nous avons utilisé comme cristal central, un cristal de NaI parallélépipédique de dimensions : 2″ × 1 1/2″ × 1/2″, et sur les canaux latéraux des cristaux cylindriques de 1 1/2″ × 1 1/2″. Avec cette disposition (fig. 11), le rendement est très supérieur (4 à 5 fois) à celui que l'on obtient si le cristal central est cylindrique, et la queue de bremsstrahlung vers les basses énergies est assez diminuée.

La résolution mesurée est de :

7,5 p. 100 pour un rayon γ de 3,09 MeV [^{12}C (dp) ^{13}C].
4,5 p. 100 pour un rayon γ de 6,14 MeV [^{19}F $(p\alpha\gamma)$ ^{16}O à $E_p = 0{,}340$ MeV].

Le spectre obtenu avec le spectromètre à paires pour la réaction ^{10}B + d est indiqué sur la figure 12. On voit trois groupes principaux vers 4,50 MeV, 6,75 MeV et 8,9 MeV. Les rayons γ de la réaction sont nombreux (fig. 18 et schéma des niveaux du ^{11}C). La résolution n'est pas suffisante pour séparer les rayons γ de :

4,46 MeV et 4,73 MeV (cascade 9,19-4, 46-0) du ^{11}B.
6,45 MeV du ^{11}C et 6,76 MeV du ^{11}B.

Enfin, nous ne pouvons dire si, dans le pic de 8,93 MeV, il n'y a pas une contribution due au rayon γ de 9,28 MeV. Cependant, notre résultat est en accord avec celui d'autres auteurs (2) (48).

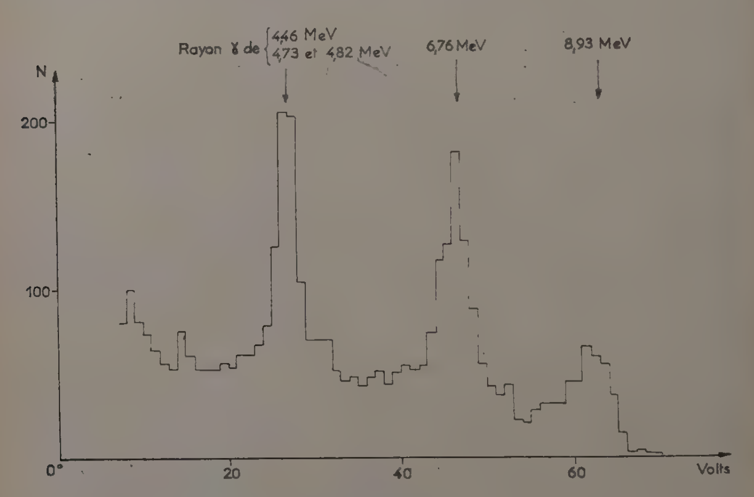


Fig. 12. — Spectrographie à paires de ^{10}B (dp) ^{11}B.
E = 1,25 MeV.

E) **Dispositifs mécaniques.** — 1) Pour les distributions angulaires, nous avions à notre disposition une boîte en aluminium de 10 cm de rayon. La distribution angulaire des protons correspondant au niveau fondamental du ^{10}Be par la réaction ^{9}Be (dp), faite antérieurement avec cette boîte (21) en avait montré le bon fonctionnement. Nous avons agrandi à 10 mm le diamètre des trous placés autour de la boîte afin d'améliorer le rendement de détection. Les trous étaient recouverts d'une feuille de Mylar aluminisée de manière à rendre la boîte étanche au vide. Nous avons mesuré avec cette boîte, les distributions des groupes P_0, à $E_d = 1{,}06$ MeV et P_2 et P_3 à 1,25 MeV. La distribution angulaire des groupes P_4, P_5, P_6 n'a pu être entreprise en spectrographie directe, car, dans le pic, il y avait une contribution des particules α de la réaction ^{10}B $(d\alpha)$ ^{8}Be, du fond des neutrons, électrons et rayons γ et des protons relatifs au niveau fondamental de ^{13}C de ^{12}C (dp) ^{13}C. Nous avons fait la distribution de ces groupes de protons à l'aide de coïncidences p-γ ; dans ce cas la boîte ci-dessus ne convenait pas ; son diamètre ne permettait pas d'approcher le compteur γ assez près ; de plus, l'épaisseur de ses parois aurait amené trop de diffusions parasites dans le compteur γ. Aussi avons-nous entrepris la construction d'une boîte plus petite et plus légère, de 10 cm de diamètre, percée, elle

aussi, de trous tous les 10° et fermée par une feuille de Mylar. Par la suite, nous avons alors utilisé cette dernière boîte, même dans le cas où la spectrographie directe était possible (voir photo).

2) Un bâti de corrélations angulaires permettait les rotations dans un plan quelconque. Pour faciliter le centrage, nous l'avons modifié de façon que des petits déplacements (allant au minimum jusqu'à 0,25 mm) puissent être réalisés facilement.

3) Nous avons choisi le tube porte-cibles assez mince, en aluminium de 0,2 mm d'épaisseur, de manière à ce que l'absorption des rayons γ suivant les différents angles, soit négligeable.

Dans les mesures de corrélations angulaires, l'angle de détection des protons (angle entre la direction du faisceau et celle du compteur proton) est de 20°. Les protons relatifs aux niveaux de 4,46 MeV et 5,03 MeV sont assez énergiques pour traverser le support de la cible. Dans ce cas la détection a été faite par transmission.

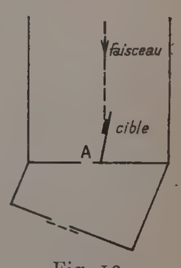


Fig. 13.

Les protons relatifs aux niveaux de 6,76, 6,81 MeV et 7,30 MeV à basse énergie de bombardement $E_d = 1,25$ MeV étaient absorbés dans le support de cible. Nous avons alors adopté la disposition suivante (fig. 13); la cible placée à 10° du faisceau, permet une détection à 20° par réflexion. Le faisceau pourrait frapper en A la fenêtre de mica ou de Mylar qui assure l'étanchéité au vide. Afin de l'éviter, un manchon est soudé au bout du tube porte-cible de la manière indiquée dans la figure 13.

F) **Cible-centrage-corrections aux résultats expérimentaux.** — Nous avons utilisé des cibles de ^{10}B isotopiques Pour les expériences à basse énergie de bombardement ($E_d = 1,25$ MeV), la cible de 250 $\mu g/cm^2$ avait un support d'aluminium de 33 mg/cm^2 d'épaisseur. A cette énergie le rendement dû à la réaction ^{27}Al (*dp*) est faible vis-à-vis de celui de la réaction ^{10}B (*dp*) (fig. 5). Par contre, quand l'énergie des deutérons croît, non seulement le rendement de cette réaction parasite augmente, mais aussi les deutérons induisent des réactions dans toute l'épaisseur du support. A $E_d = 4,6$ MeV, la réaction ^{10}B (*dp*) avec la cible ci-dessus a un rendement négligeable par rapport à celui de la réaction ^{27}Al (*dp*) ^{28}Al. C'est la raison qui nous a conduit à bombarder une cible de 50 $\mu g/cm^2$ de ^{10}B sur un support d'or de 19 mg/cm^2.

Le problème du centrage se pose de manière différente pour les mesures de distributions et corrélations angulaires. Les distributions théoriques montrent des anisotropies très grandes (les courbes théoriques de Butler passent même par un minimum nul). De façon générale, les distributions expérimentales que l'on peut interpréter comme dues

au stripping présentent de grandes différences en intensité entre les divers angles, pouvant aller du simple au double ou au triple. Aussi le centrage n'a pas besoin d'être connu avec la même précision que pour une mesure de corrélations où les effets recherchés peuvent être très faibles.

Pour les mesures de distributions, nous avons fait un centrage mécanique précis à 0,5 mm près. Nous avons vérifié qu'il était obtenu à mieux que 3 p. 100 près.

Pour les corrélations angulaires, nous avons cherché, une fois le centrage mécanique réalisé, à l'améliorer par la mesure de la distribution angulaire d'un rayon γ isotrope. Nous avons choisi, pour les mesures au Van de Graaff, le rayonnement γ de 3,09 MeV de la réaction $^{12}C\ (d, p)\ ^{13}C$ à $E_d = 1$ MeV. Nous pouvons ainsi modifier la position de l'axe de rotation du compteur γ jusqu'à ce que l'anisotropie entre tous les angles soit inférieure à 2 p. 100. Et même à ce moment, connaissant cette anisotropie, nous sommes en mesure de corriger le résultat expérimental trouvé.

Au cours du bombardement par l'accélérateur Cockcroft-Walton, venant de l'huile des pompes à vide, une faible quantité de carbone se dépose au voisinage de la cible et en particulier sur le diaphragme qui limite le faisceau. Les mesures de centrages en sont perturbées. C'est la raison qui nous a conduit à utiliser, pour ces mesures, la réaction $^{19}F\ (p, \alpha)\ ^{16}O$ à la résonance de $E_p = 340$ keV, car le rayon γ de 6,14 MeV est isotrope (15). Signalons enfin que le compteur γ a été placé le plus loin possible de la cible, de façon compatible avec le rendement ; de cette manière les anisotropies dues à un décentrage éventuel diminuent.

En vue de la comparaison des résultats expérimentaux aux courbes théoriques, nous avons fait les calculs suivants :

Pour les distributions angulaires, nous avons transformé dans le système du centre de masse, les valeurs de la section efficace obtenues dans le système du laboratoire.

Pour les corrélations angulaires, nous avons d'abord appliqué aux points expérimentaux les corrections d'angle solide ; ensuite les fonctions de corrélations $W(\theta)$ ont été trouvées par une méthode de moindres carrés (47).

G) **Spectres de coïncidences.** — De façon générale, avant de mesurer une corrélation angulaire, il est nécessaire de s'assurer que les coïncidences formées sont bien celles qui correspondent au niveau étudié. Dans le cas particulier des corrélations *p*-γ (et γ-γ) dans la réaction $^{10}B\ (dp)\ ^{11}B$, nous avons vérifié, pour chaque niveau, que le rayon γ de désexcitation du niveau est en coïncidence avec le proton relatif à ce niveau (et avec le premier rayon γ de la cascade). Les figures 14 et 15 montrent le résultat obtenu pour le niveau de 7,30 MeV.

En spectrographie directe des protons, le niveau de 6,76 MeV ressort avec une grande intensité. Cependant, comme nous l'avons déjà vu, le spectre des α et le fond de neutrons et électrons perturbent le spectre des protons des groupes P_6 (fig. 14 *a*). Nous avons réglé l'analyseur du canal γ, en discriminateur à 1 MeV et mesuré le spectre des protons en

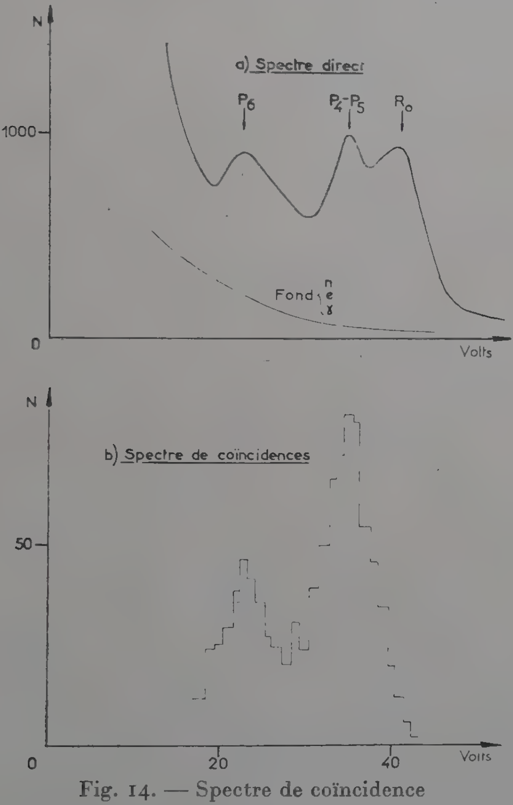


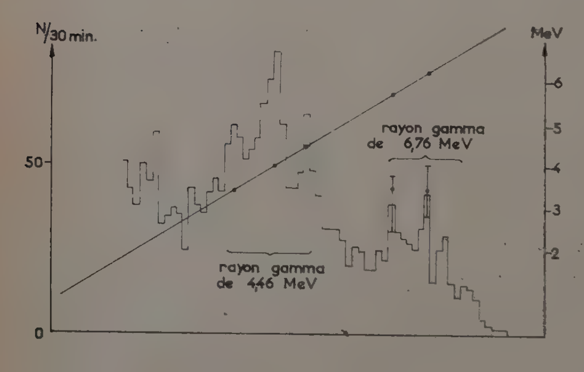
Fig. 14. — Spectre de coïncidence pour les niveaux de 6,76 MeV et 7,30 MeV. Le compteur proton est déclenché.

coïncidences. Un pic de 23 volts environ apparaît (fig. 14 *b*). A priori, nous pouvons prévoir que les particules qui donnent ce pic sont des protons, car les particules α correspondant aux niveaux excités les plus bas du ^{8}Be de la réaction ^{10}B (d, α) ne sont pas en coïncidences avec des rayons γ. Cependant il faut vérifier que le rayon γ de coïncidence a bien une énergie de 7,30 MeV. Dans ce but, nous avons alors déclenché sur l'analyseur à 100 canaux le spectre de coïncidences du canal γ.

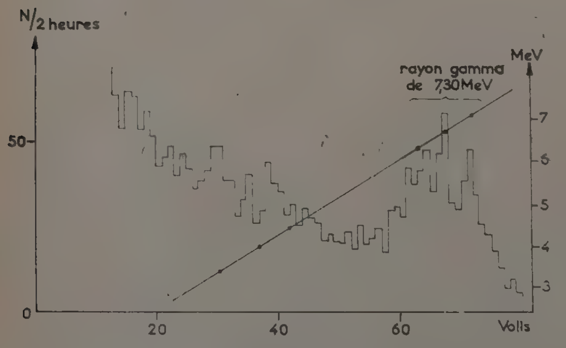
On sait que pour des énergies $E_\gamma > 1{,}02$ MeV, le spectre d'un rayon γ se compose en principe de trois pics : le pic de paires π, le pic de paires + 0,511 MeV (que nous appelons : $\pi + 1$) et le pic d'absorption totale ($\pi + 2$).

Dans la spectrographie des rayons γ :

pour $E_\gamma = 6{,}76$ MeV	pour $E_\gamma = 7{,}30$ MeV
$\pi_{6,76} = 5{,}74$ MeV	$\pi_{7,30} = 6{,}28$ MeV
$(\pi + 1)_{6,76} = 6{,}25$ MeV	$(\pi + 1)_{7,30} = 6{,}79$ MeV
$(\pi + 2)_{6,76} = 6{,}76$ MeV	$(\pi + 2)_{7,30} = 7{,}30$ MeV



a) Le canal proton est en discriminateur ; le niveau minimum atteint est de 6,76 MeV.



b) Le canal proton est en analyseur sur la position prévue du proton correspondant au niveau de 7,30 MeV.

Fig. 15. — Spectre de coïncidences.
Le compteur gamma est déclenché.

On voit que pratiquement :

$$(\pi + 1)_{6,76} \sim \pi_{7,30}$$
$$(\pi + 2)_{6,76} \sim (\pi + 1)_{7,30}.$$

Sur un spectre de coïncidences, où le rayon γ de 6,76 MeV apparaît,

on ne pourrait connaître l'existence du rayon γ de 7,30 MeV que par le pic $(\pi + 2)_{7,30}$. Et même, il serait difficile à mettre en évidence, car le niveau de 6.76 MeV a une section efficace de formation plus intense que celle du niveau de 7,30 MeV (fig. 14 *b*) et $(\pi + 2)_{7,30}$ pourrait être noyé dans la fin du spectre du rayon γ de 6,76 MeV. Aussi nous avons fait deux spectres de coïncidences, tels que, dans chacun, il y avait seulement un seul des deux rayons γ. Nous avons placé l'analyseur du canal proton en *discriminateur* à 30 volts (fig. 14 *b*). Dans le spectre de coïncidences, n'apparaissent que les rayons γ de 6,76 MeV et 4,46 MeV (qui sert alors d'étalonnage pendant la mesure) (fig. 15 *a*). Nous avons ensuite réglé l'analyseur du canal proton en *bande* entre 20 et 28 volts (fig. 14 *b*). Le spectre de coïncidence (fig. 15 *b*) montre que le rayon γ de 6,76 MeV a disparu (notamment $\pi_{6,76}$ à 60 volts) et qu'il existe bien un rayon γ d'environ 7,30 MeV.

H) **Distributions et corrélations angulaires.** — Pour mesurer les distributions angulaires, nous avons procédé de la manière suivante :

La cible est placée à 45° dans la position de la figure 16 *a*. Les protons sont détectés de 60° à 140° par réflexion et de 0° à 30° par transmission à travers le support de la cible. Certains angles ne peuvent être atteints ; on met alors la cible dans la position *b* et on mesure de 0° à 110°. Les mesures aux angles communs aux deux positions *a* et *b* servent à raccorder les deux courbes trouvées.

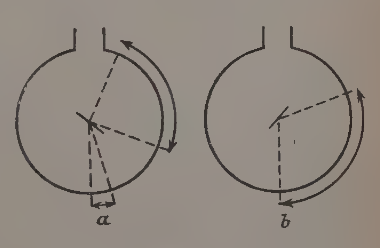


Fig. 16.

On doit tenir compte :

a) de l'absorption des protons dans le support, différente suivant l'angle, pour les mesures par transmission ;

b) de la diminution d'énergie des divers groupes de protons de 0° à 140°.

On compense les grands déplacements sur l'analyseur à 100 canaux en intercalant des absorbants d'aluminium devant le scintillateur plastique de manière que chaque groupe de protons perde sensiblement toujours la même énergie dans le cristal et soit toujours complètement absorbé dans le cristal. Cette méthode est nécessaire à cause de la faible épaisseur du scintillateur.

Pour la distribution des protons relatifs au niveau de 6,76 MeV et 7,30 MeV, la cible a été placée à 10° du faisceau et les mesures ont été faites par réflexion de 20° à 140° en coïncidences avec les rayons γ.

Pous les corrélations angulaires, nous avons tenu compte des coïnci-

dences fortuites et des coïncidences « parasites » ; c'est-à-dire qui viennent d'autres réactions que celle que nous étudions :

Il s'agit soit de coïncidences : n-γ de $^{10}B\,(d, n)$,
soit de coïncidences : γ-γ de $^{10}B\,(dp)$ et $^{10}B\,(dn)$.

Pour ces mesures, on intercale entre le compteur proton et la cible un écran suffisant pour arrêter tous les protons.

CHAPITRE IV

Résultats expérimentaux.

Généralités. — A l'aide des techniques expérimentales indiquées dans le chapitre précédent, nous avons étudié la réaction $^{10}B\,(d, p)\,^{11}B$. Les mesures que nous avons faites ont pour but principal l'étude des niveaux de 4,46, 5,03, 6,76 et 7,30 MeV. A $E_d \leqslant 1{,}5$ MeV, le niveau de 6,81 MeV a une intensité faible vis-à-vis de celle du niveau de 6,76 MeV (5 à 10 p. 100) (54) (57). D'une façon générale, quand nous parlerons du niveau de 6,76 MeV, il s'agira, sauf mention spéciale, des deux niveaux du doublet : 6,76 MeV et 6,81 MeV. Dans certaines expériences, nous avons obtenu, outre la spectrographie directe des groupes de protons relatifs aux niveaux étudiés, celles des niveaux de 2,14 MeV et du niveau fondamental. Dans ce cas, nous indiquons aussi les résultats.

Les expériences ont été effectuées :

soit avec l'accélérateur Cockcroft-Walton de 1,5 MeV de l'Institut de Recherches Nucléaires de Strasbourg ; dans ce cas, nous avons réglé l'analyseur magnétique à 90° de manière que la résolution en énergie du faisceau soit 10 KeV. Les mesures ont été faites à $E_d = 1{,}25$ MeV ;

soit avec le Van de Graaff de 5 MeV du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay. La résolution en énergie du faisceau a été réglée à 3 keV. Nous avons effectué les mesures à $E_d = 4{,}56$ MeV ou $E_d = 4{,}33$ MeV.

Nous avons fait les mesures suivantes :

1) courbes d'excitation des groupes P_0, P_1, P_2, P_3 de 1,75 MeV à 4,6 MeV ;

2) à $E_d = 1{,}25$ MeV, somme des corrélations γ-γ des cascades correspondant à la désexcitation des niveaux 9,19 MeV et 9,28 MeV :

$$9{,}19 - 4{,}46 - 0$$
$$9{,}28 - 4{,}46 - 0$$

3 corrélations ont été mesurées dans deux plans différents ;

3) distributions angulaires des protons relatifs :

a) au niveau fondamental (P_0) à $E_d = 1,060$ MeV et $E_d = 4,56$ MeV
b) au niveau 4,46 MeV (P_2) $E_d = 1,25$ MeV $E_d = 4,56$ MeV
c) au niveau 5,03 MeV (P_3) $E_d = 1,25$ MeV $E_d = 4,56$ MeV
d) au niveau 6,76 MeV ($P_4 + P_5$) $E_d = 1,25$ MeV
e) au niveau 7,30 MeV (P_6) $E_d = 1,25$ MeV ;

4) corrélations angulaires *p*-γ par les niveaux de 4,46, 5,03 et 6,76 MeV à $E_d = 1,25$ MeV et 4,56 MeV et 7,30 MeV à $E_d = 1,25$ MeV :

a) dans le plan *d-p* ;
b) autour de la direction de recul du noyau.

A) **Courbes d'excitation.** — Des courbes d'excitation de différents groupes de protons de la réaction ^{10}B (*dp*) ont été faites. Paris et al. (42) ont étudié le rendement des groupes P_0 à P_3 entre $E_d = 0,175$ et 0,70 MeV à 120°. Burke et al. (8) ont mesuré la section efficace du groupe P_0 de $E_d = 0,50$ à 2 MeV à 0°, 90°, 135°. Marion et Weber (39) ont fait les mesures des groupes P_0 à P_3 de 0,90 à 3 MeV à 45°, 90° et 150°. Ils trouvent notamment que les courbes obtenues pour P_0 sont en accord avec celles de Burke et al., mais que la valeur absolue de la section efficace est 30 fois plus petite que celle qu'indiquent Burke et al.

Nous avons repris le travail entre $E_d = 1,75$ MeV et 4,6 MeV à $\theta_p = 70°$, pour les groupes P_0 à P_3. Nos résultats (fig. 17) sont en accord avec ceux de Marion et Weber pour l'allure générale des courbes d'excitation. Nous trouvons des pics larges pour le niveau fondamental vers 2,2 MeV et pour le niveau de 4,46 MeV, vers 2,6 MeV. Au-dessus de 4 MeV, l'intensité du groupe P_2 croît, alors que, pour les autres niveaux, la section efficace augmente peu.

Nous avons calculé la courbe d'excitation théorique pour le groupe P_2 à 70° à partir de la formule de Butler. C'est une fonction décroissante de $E_d = 1$ MeV à $E_d = 5$ MeV, en désaccord avec la courbe expérimentale.

La forme d'une distribution est peu modifiée si l'on tient compte de la déformation des ondes des deutérons et des protons ; par contre, la section efficace absolue est très sensible à une telle déformation.

En particulier, il peut y avoir des résonances dans la distorsion des ondes, si l'énergie des deutérons correspond à un niveau excité du noyau composé. Dans ce cas, la courbe d'excitation peut présenter des maxima ou minima même s'il n'y a pas formation de noyau composé. Aussi nous pensons que les pics dans les courbes d'excitation peuvent être dus à des niveaux excités dans le ^{12}C, dont l'énergie d'excitation est

entre 27 et 28 MeV. Les pics peuvent alors provenir, soit de la formation de noyau composé, soit de stripping avec déformation des ondes des deutérons et protons.

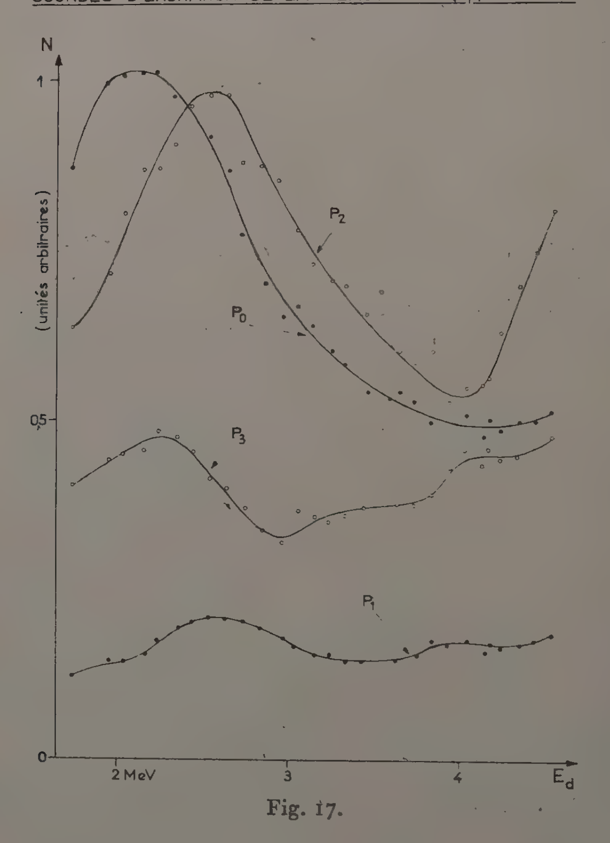


Fig. 17.

B) **Corrélations angulaires γ-γ à $E_d = 1{,}25$ MeV.** — Wilkinson (59) a suggéré qu'il pourrait y avoir formation de niveau excité par stripping pur à basse énergie de bombardement ($E_d < 2$ MeV), si le Q du niveau est petit ($-1 < Q < +1$ MeV). Dans la réaction ^{10}B (*dp*) les deux niveaux de 9,19 MeV et 9,28 MeV sont formés avec un Q faible ; respectivement de + 0,04 et — 0,05 MeV. Si l'un au moins des deux niveaux est atteint à $E_d = 1{,}25$ MeV, nous sommes donc dans des conditions où la théorie de Wilkinson peut être vérifiée. Nous avons

obtenu des coïncidences γ-γ entre des rayons γ d'environ 4,5 MeV. L'un au moins des deux niveaux est donc excité.

Le schéma de désexcitation des deux niveaux est indiqué sur la figure 18. On voit que le niveau de 9,19 MeV se désexcite exclusivement par des cascades passant par les niveaux de 6,81 et 4,46 MeV. Par contre, pour le niveau de 9,28 MeV, 27 p. 100 sont directement au niveau fondamental (19). Si ce dernier niveau est atteint, le rayon γ doit exister dans le spectre.

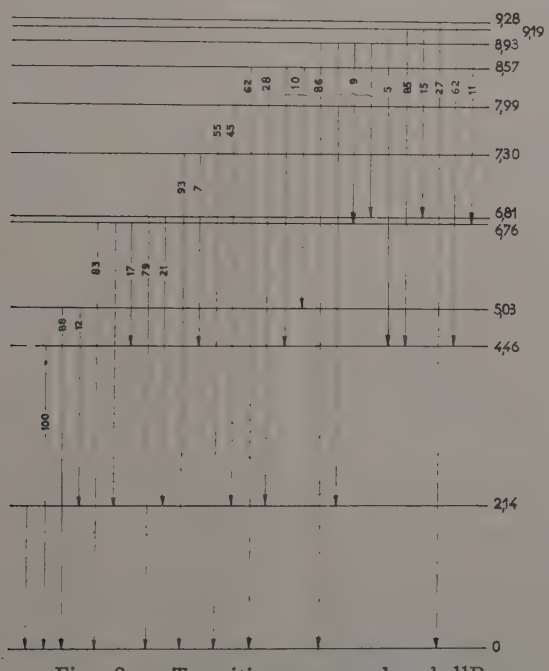


Fig. 18. — Transitions gamma dans le ^{11}B
(d'après A. J. Ferguson et al. (19) ; F. Ajzenberg et T. Lauritsen (1)).

Nous avons fait la spectrographie à paires externes des rayons γ de la réaction $^{10}B + d$ à $E_d = 1{,}25$ MeV. La figure 12 montre qu'il y a un rayon γ de 8,9 MeV. On peut l'attribuer au rayon γ de désexcitation du niveau de 8,93 MeV, mais la résolution n'est pas suffisante pour dire si le pic expérimental ne contient pas aussi un rayon γ de 9,28 MeV.

A $E_d = 1{,}5$ MeV, Van Patter et al. (57) trouvent le groupe de proton relatif à ce niveau. Nous considérerons alors qu'à $E_d = 1{,}25$ MeV, ce niveau est atteint avec une intensité relative du même ordre qu'à

$E_d = 1{,}5$ MeV [1]. Le moment angulaire du niveau de 9,28 MeV est $J = \frac{5^+}{2}$ (schéma de ^{11}B de référence 1). Le spin et la parité du niveau de 9,19 MeV ne sont pas connus de façon certaine.

L'étude des corrélations angulaires γ-γ et distributions des rayons γ dans la réaction $^7Li + \alpha$ a conduit Jones et Wilkinson (31) à donner pour ce niveau $J = \frac{5^-}{2}$.

Meyer-Schützmeister et Hanna (40) trouvent dans la même réaction, des distributions angulaires de rayons γ qui ne donnent pas de termes d'ordre supérieur à $P_2(\cos\theta)$; l'on peut avoir alors $J = \frac{3^-}{2}, \frac{5^+}{2}$ (1 *b*).

Enfin, Bilaniuk et al. (6) indiquent dans la réaction $^{10}B(dp)$ que le neutron est capturé avec un moment orbital $l_n = 0$ aussi bien pour le niveau de 9,19 MeV que pour celui de 9,28 MeV. Dans ce cas, le spin ne peut être que $J = \frac{5^+}{2}$ ou $\frac{7^+}{2}$. La valeur $\frac{5}{2}$ est indiquée sous réserve par Ajzenberg et Lauritsen (1 *b*) [2].

Dans la suite, nous prendrons $J = \frac{5^+}{2}$ pour le niveau de 9,19 MeV, valeur commune à Meyer (1 *b*) et Bilaniuk (6) [2].

Si l'on admet la valeur $l_n = 0$ donnée par Bilaniuk, et si les deux niveaux sont formés par du stripping pur, la distribution angulaire du rayon γ de 9,28 MeV ou celle des rayons γ des cascades sont isotropes Le spectre des rayons γ de la réaction $^{10}B(dp)$ est complexe. Aussi on ne peut faire la distribution d'aucun de ces rayons γ. Par contre, on peut mesurer des corrélations γ-γ.

Nous avons mesuré la somme des corrélations γ-γ des cascades :

9,19 MeV — 4,46 — 0
9,28 MeV — 4,46 — 0.

Si $l_n = 0$, les sous-niveaux des niveaux de 9,19 et 9,28 MeV sont également peuplés. La corrélation angulaire est identique dans tous les plans et indépendante de la position du compteur fixe. Afin de le vérifier nous avons fait les trois corrélations γ-γ suivantes :

[1] *N. B.* — Les rayons γ de la réaction $^{10}B + d$ ont été également étudiés par Sample et al. (48) avec un spectromètre à paires externes. Aucun rayon γ d'énergie supérieure à 8,87 MeV n'a été trouvé. Bent et al. (2) ont travaillé avec un « magnetic lens pair spectrometer » à $E_d = 1{,}5$ MeV. Le rayon γ le plus énergique a 8,93 MeV.

Il semble que les résultats de Bent et al. et de van Patter et al. (57) ne puissent être expliqués simultanément, à moins d'admettre que le niveau de 9,28 MeV ne se désexcite pas uniquement par des rayons γ.

[2] Voir la note de la page 455.

a) $\varphi_A = 0$ $\varphi_B = 0$
$\theta_A = 0$ $\theta_B = \theta$ variable

b) $\varphi_A = 0$ $\varphi_B = 0$
$\theta_A = \frac{\pi}{2}$ $\theta_B = \theta$ variable

c) $\varphi_A = 0$ $\varphi_B = \varphi$ variable
$\theta_A = \frac{\pi}{2}$ $\theta_B = \frac{\pi}{2}$

dans le plan perpendiculaire au faisceau.

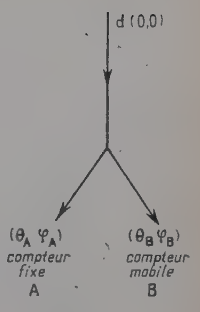


Fig. 19.

Les angles sont rapportés à la direction du faisceau, pour laquelle on a :

$$\theta = 0 \qquad \varphi = 0.$$

Les rayons de γ de coïncidences (4,46 MeV, 4,73 MeV, 4,82 MeV) ne peuvent pas être séparés par le réglage des analyseurs des canaux latéraux.

Nous obtenons donc, dans chaque cas, une courbe de corrélation $W(\theta)$, telle que chaque compteur, fixe et mobile, détecte les deux rayons γ de la cascade, c'est-à-dire que les coïncidences sont formées aussi bien par le rayon γ de 4,73 MeV (ou 4,82) dans le compteur fixe que par le rayon γ de 4,46 MeV dans ce même compteur fixe. Nous indiquons ci-dessous (1) que les courbes de corrélation correspondantes sont en général différentes si les sous-niveaux des niveaux de 9,19 MeV et 9,28 MeV sont inégalement peuplés. Si donc les trois corrélations expérimentales obtenues sont identiques, nous pourrons conclure que les sous-niveaux sont également peuplés ce qui pourrait être expliqué par $l_n = 0$.

L'analyseur d'un canal latéral a été placé en discrimination à 2,75 MeV. Les impulsions de coïncidences déclenchaient l'autre canal.

De cette manière, toutes les cascades n'ont pas été entièrement éliminées; cela était impossible, à cause notamment de la cascade 8,93 MeV — 4,46 MeV — 0. En effet, si l'on avait réglé l'analyseur du canal

(1) Si les sous-niveaux du niveau initial sont également peuplés, la fonction de corrélation pour une cascade γ-γ est de la forme :

$$W = \sum_k Z_1 Z_1 P_k (\cos \theta)$$

θ étant l'angle entre les compteurs, Z_1 les coefficients donnés par Sharp et al. (53). Si les sous-niveaux sont inégalement peuplés, par exemple par la

(Voir suite de la note page suivante).

latéral au-dessus de 4.47 (pour éliminer le γ de 4,47 venant de 8,93-4,46), les coïncidences n'auraient pu être formées que par une très petite partie des spectres des rayons γ de 4,73 (9,19-4,46) et 4,82 MeV (9,28-4,46).

Nous indiquons ci-dessous toutes les cascades qui peuvent donner des coïncidences. Nous avons pris comme intensité de formation des divers niveaux celle que donne Van Patter (57) à $E_d = 1,51$ MeV et les rapports d'embranchements des rayons γ de Ferguson et al. (19) et de Ajzenberg et Lauritsen (1).

	Intensité de formation à E_d = 1,5 MeV	Pourcentage du 1er γ	Pourcentage du 2e γ	Rendement de la cascade
1) 9,19 — 4,46 — 0	8	0,85	1	6,8
2) 9,28 — 4,46 — 0	4	0,62	1	2,5
3) 8,93 — 4,46 — 0 4,47	5	0,05	1	0,25
4) 8,57 — 4,46 / 5,03 — 0 4,11 5,03 — 2,14 2,89	0,3	0,10	1 Valeur maximée par 5,03 — 2,14	0,03
5) 7,30 — 4,46 — 0 2,84	1,2	0,07	1	0,08

capture d'un neutron de $l_n \neq 0$, la fonction de corrélation prend la forme

$$W = \sum_{k_0 k_1 k_2} Z G_1 Z_1 \Lambda_{k_0 k_1 k_2}$$

avec les notations des auteurs ci-dessus.

$\Lambda_{k_0 k_1 k_2}$ est la fonction angulaire ; elle est différente selon que le premie rayon $\gamma(\gamma_1)$ de la cascade est détecté dans le compteur fixe A ou dans le compteur mobile B.

Si γ_1 et γ_2 (deuxième rayon γ de la cascade) sont détectés à la fois dans A et B, la fonction de corrélation prend la forme :

$$W(\lambda) = aW_1 + bW_2$$

où λ est l'angle entre les deux compteurs,

W_1 est la corrélation pour le cas où γ_1 est dans A,
W_2 est la corrélation pour le cas où γ_2 est dans A.

Quand on change les conditions géométriques des compteurs A et B, le $\Lambda_{k_0 k_1 k_2}$ peuvent différer des valeurs qu'elles prenaient dans le cas antérieu

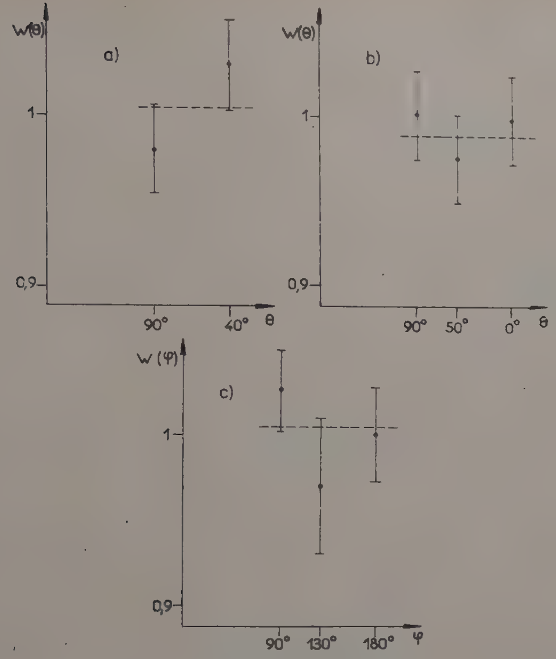


Fig. 20. — Corrélations γ-γ dans le ^{11}B par la réaction ^{10}B ($dp\gamma$) ^{11}B.

Cascades 9,19 MeV → 4,46 MeV → 0.
9,28 MeV → 4,46 MeV → 0.
$E_d = 1{,}25$ MeV.

ou prendre des valeurs identiques, mais être associées avec des coefficients différents, venant de l'ordre de la sommation sur les indices $k_0 k_1 k_2$.

Nous donnons à titre d'exemple le calcul obtenu dans le schéma suivant :

$s = \frac{5^+}{2}$

$l_n = 1$ $\quad \frac{5^-}{2}$

M_1 γ_1 $\quad \frac{5^-}{2}$

M_1 γ_2 $\quad \frac{3^-}{2}$

Corrélation *a)* $W_1 = 1 - 0{,}05\, P_2 (\cos \lambda)$
$W_2 = 1 - 0{,}09\, P_2 (\cos \lambda)$
b) $W_1 = 1 + 0{,}26\, P_2 (\cos \lambda)$
$W_2 = 1 - 0{,}18\, P_2 (\cos \lambda)$
c) $W_1 = W_2 = 1 - 0{,}05\, P_2 (\cos \lambda)$.

Pour voir les détails de la question des corrélations angulaires, se reporter à Biedenharn et Rose (5), Sharp et al. (53) et pour les applications, à la thèse de Gallmann (21).

Les cascades γ-γ issues des niveaux de 8,57 et 7,30 MeV donnent des contributions négligeables de $\frac{0{,}03}{6{,}8 + 2{,}5} = 0{,}3$ p. 100 et $\frac{0{,}08}{6{,}8 + 2{,}5} = 0{,}8$ p. 100 dues aux cascades principales 9,19 et 9,28 — 4,46 — 0, d'autant plus négligeables, que par la discrimination, on ne prend qu'une petite partie des spectres des rayons γ de 2,84 et 2,89 MeV.

Seule la cascade à partir du niveau de 8,93 MeV donne une contribution non nulle d'environ $\frac{0{,}25}{6{,}8 + 2{,}5} = 2{,}7$ p. 100.

Nous considérerons donc, par la suite, que l'intensité de coïncidences des cascades 9,19 et 9,28 MeV — 4,46 — 0, n'est pas perturbée par les autres cascades possibles.

Les trois corrélations ont été trouvées isotropes à ± 3 p. 100 près (fig. 20).

C) **Distributions angulaires des protons** (23). — Des distributions angulaires de protons de la réaction $^{10}B\ (dp)\ ^{11}B$ ont déjà été mesurées :

a) Groupe P_0 : Les mesures faites par Endt (16) à $E_d = 0{,}3$ MeV, Paris

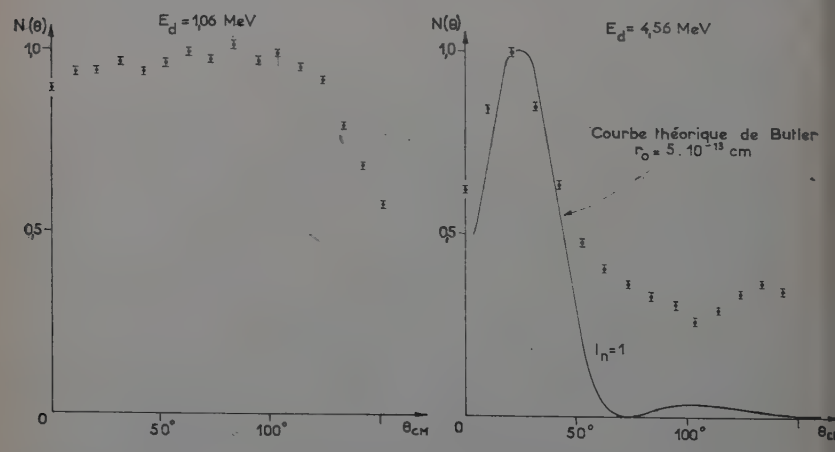


Fig. 21. — Distribution angulaire des protons relatifs au niveau fondamental.

et al. (42) de 0,2 à 0,6 MeV, Burke (8) à 1,06 et 1,43 MeV, Redman (46) de 1,06 à 3,68 MeV, Pratt à 3 MeV (44), Marion et Weber (39) de 1 à 3 MeV, montrent que la contribution de stripping est assez faible à basse énergie de bombardement. Un pic correspondant à $l_n = 1$ apparaît si l'énergie des deutérons est plus élevée :

à 3,9 MeV par Cox et Williamson (13),
à 7,7 MeV par Evans et Parkinson (17),
8 MeV par Holt et Marsham (25).

Notre résultat (fig. 21) est en accord avec ces travaux ; la courbe obtenue est semblable à celle obtenue par Cox et Williamson.

b) Pour les groupes P_2, P_3, les courbes de distributions ont été étudiées par Endt, Paris, Pratt, Cox et Williamson, Evans et Parkinson, Marion et Weber aux énergies signalées ci-dessus. Quand les deutérons ont une énergie supérieure à 3 MeV, les résultats indiquent généralement, par la comparaison avec les courbes de stripping, que le neutron est capturé avec $l_n = 1$. Cependant, le groupe P_3 présente un pic vers l'avant moins net que celui du groupe P_2 (Cox et Williamson). De plus les mesures de Evans et Parkinson sont limitées aux angles $\theta < 70°$ et ne permettent pas de voir le comportement aux angles plus élevés.

c) Groupe P_4, P_5 : Des mesures ont été effectuées à $E_d = 0{,}8$ MeV par Sjögren (54) (55) pour chacun des deux groupes P_4 et P_5. Il trouve que pour P_4 on a $l_n = 1$ et, pour P_5, $l_n = 2$. Cox et Williamson (13) de $E_d = 2{,}5$ à 3,9 MeV et Evans et Parkinson (17) à 7,7 MeV ont mesuré la somme des deux groupes. En supposant que l'intensité de P_5 est faible vis-à-vis de celle de P_4, ils indiquent $l_n = 1$.

d) Groupe P_6 : Les seules mesures sont celles de Sjögren (54) à 0,8 MeV, il conclut que $l_n = 3$.

Avant de mesurer les distributions des niveaux excités qui font l'objet de ce travail, nous avons testé l'ensemble des circuits, le centrage de la boîte et la méthode suivie, par la mesure de la distribution du groupe P_0 à 1,060 MeV ; cette mesure avait déjà été faite à cette énergie par Redman et al. (46) et Burke (8). Notre résultat (fig. 21) est en accord avec le leur.

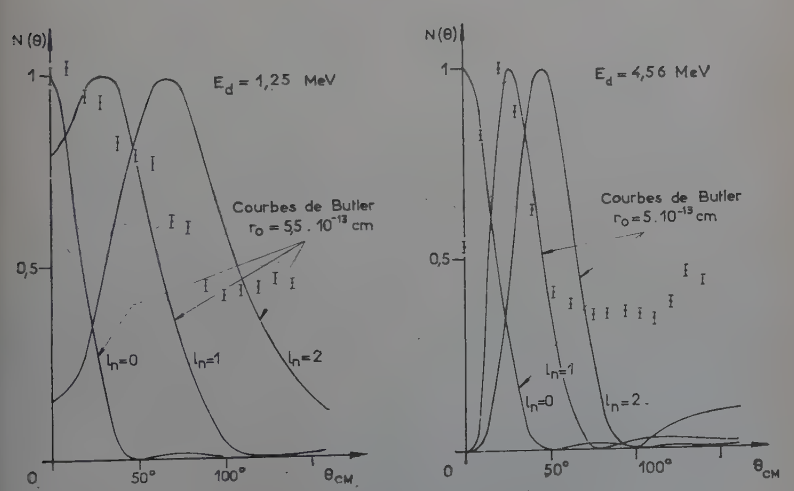


Fig. 22. — Distribution angulaire des protons relatifs au niveau de 4,46 MeV.

Niveau de 4,46 MeV (groupe P_2) (fig. 22). — Les points expérimentaux présentent un pic bien défini vers 20° correspondant à $l_n = 1$ à l'énergie $E_d = 4,56$ MeV. Le pic vers l'angle 130° ne correspond pas au deuxième maximum de la courbe de Butler. A $E_d = 1,25$ MeV, il n'existe pas de pic vers 30° qui corresponde au maximum de la courbe de Butler pour $l_n = 1$. Cela est dû probablement aux effets coulombiens et nucléaires. Cependant la présence d'un minimum vers 100°, correspondant au minimum de la courbe de Butler $l_n = 1$ semble indiquer qu'il existe encore à cette énergie une certaine contribution du stripping.

Pour le niveau de 5,03 MeV (groupe P_3) (fig. 23). — La courbe obtenue à $E_d = 4,56$ MeV présente un pic vers 15° qui ne correspond

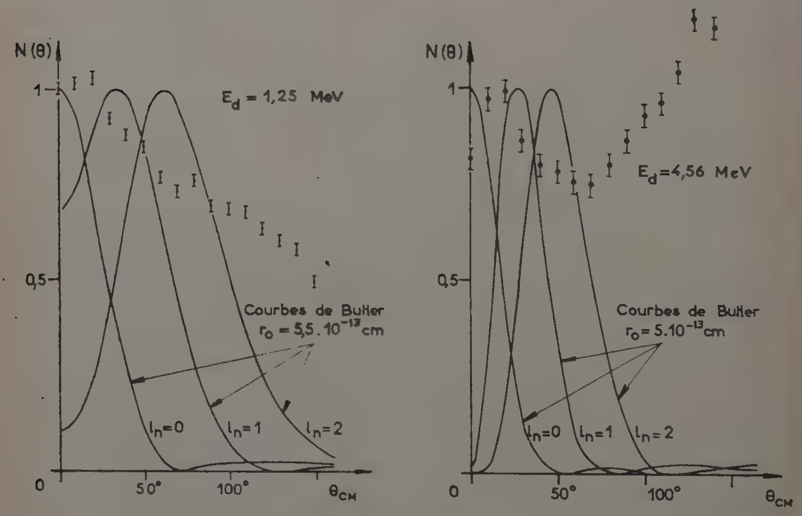


Fig. 23. — Distribution angulaire des protons relatifs au niveau de 5,03 MeV.

pas exactement à la courbe théorique $l_n = 1$. Cependant, le maximum de la courbe théorique peut être déplacé légèrement en changeant la valeur de r_0 ; de cette façon, nous pouvons considérer qu'il existe une contribution de $l_n = 1$. La remontée de la courbe aux grands angles indique que ce niveau est formé aussi par un autre mécanisme que le stripping. On attribue généralement ce pic vers l'arrière au « heavy particle stripping ». Ce mécanisme n'est pas encore très bien connu théoriquement ; il consiste en un phénomène d'échange entre le proton du deutéron et un proton du noyau (38).

Pour le niveau de 6,76 MeV ($P_4 + P_5$) (fig. 24). — La distribution a été mesurée par coïncidences p-γ. En effet, la spectrographie directe des protons est perturbée par le pic relatif au niveau fondamental de ^{13}C de la réaction ^{12}C (dp) ^{13}C (fig. 14). Les corrélations angulaires pour le niveau de 6,76 sont peu anisotropes (fig 28) ; on peut donc considérer que $H(\varphi) =$ constante. La courbe obtenue à $E_d = 1{,}25$ MeV, correspond bien à $l_n = 1$. Il est à remarquer que le pic apparaît bien à l'endroit prévu de la courbe de Butler, que ce soit à une énergie de

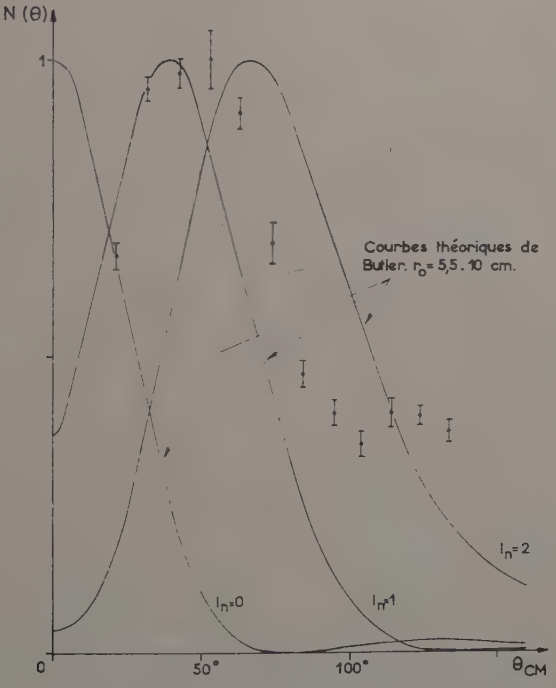


Fig. 24. — Distribution angulaire des protons relatifs au niveau de 6,76 MeV.

$E_d = 1{,}25$ MeV (distribution expérimentale par coïncidences p-γ).

bombardement faible $E_d = 0{,}8$ MeV ou 1,25 MeV, ou que ce soit à plus haute énergie, alors que généralement les pics sont déplacés ou disparaissent si E_d décroît (voir par exemple P_2 et P_3).

Niveau de 7,30 MeV (groupe P_6) (fig. 25). — Comme pour le niveau de 6,76 MeV, la distribution a été mesurée à l'aide de coïncidences p-γ. Bien que l'énergie de bombardement et le Q du niveau soient faibles, le pic à 40° est assez net pour que l'on puisse attribuer $l_n = 1$ au

moment orbital du neutron capturé. Comme pour le niveau de 6,76 MeV, les corrections coulombiennes et nucléaires semblent se compenser de manière à laisser un pic qui corresponde à un maximum de la courbe de Butler. La remontée aux angles vers l'arrière, semble pouvoir être attribuée au « heavy particle stripping ».

A $E_d = 0,8$ MeV, il n'y a pas de pic qui apparaisse vers 40° (54). La contribution du stripping doit donc être faible, seule reste une contribution du « heavy particle stripping » qui donne la remontée vers l'arrière.

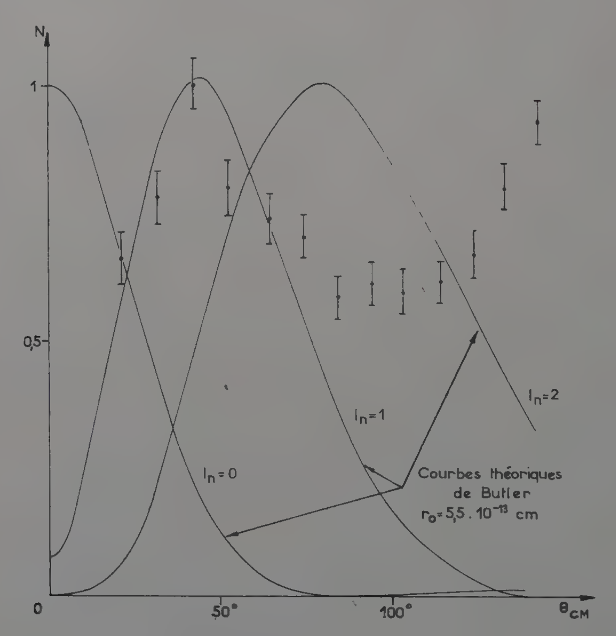


Fig. 25. — Distribution angulaire des protons relatifs au niveau de 7,30 MeV, $E_d = 1,25$ MeV.
(Distribution expérimentale par coïncidences p-γ).

Conclusion. — Toutes les distributions conduisent à $l_n = 1$. Les divers niveaux ont donc une parité négative jusque 7,30 MeV. Ce résultat semble assez satisfaisant, car cela correspond bien aux prévisions du modèle en couche (30) (34), selon lequel les niveaux de parité opposée doivent être hautement excités.

D) **Corrélations angulaires p-γ.** — Des corrélations angulaires dans le plan d-p ont déjà été mesurées par Cox et Williamson (13) pour les niveaux de 4,46 MeV et 6,76 MeV à des énergies de bombardement

comprises entre 2,5 MeV et 3,9 MeV. Leurs résultats sont les suivants : La corrélation angulaire pour le niveau de 4,46 MeV est isotrope à ± 5 p. 100 à 3,9 MeV. Pour le niveau de 6,76 MeV, ils trouvent une anisotropie assez importante (45 p. 100) à 3,9 MeV, qui diminue très rapidement si l'énergie des deutérons diminue.

Nous avons fait deux sortes de mesures de corrélations angulaires :

1) corrélations dans le plan *d-p* ;
2) corrélations autour de la direction de recul du noyau.

A $E_d = 1,25$ MeV, les corrélations relatives aux niveaux de 4,46 et 5,03 MeV ont été mesurées en même temps ; il en a été de même pour les niveaux de 6,76 et 7,30 MeV.

A $E_d = 4,56$ MeV, nous avons mesuré simultanément les trois corrélations correspondant aux niveaux de 4,46, 5,03 et 6,76 MeV.

Pour toutes les mesures, nous avons choisi 20° pour l'angle entre le

Niveau de 4,46 MeV.

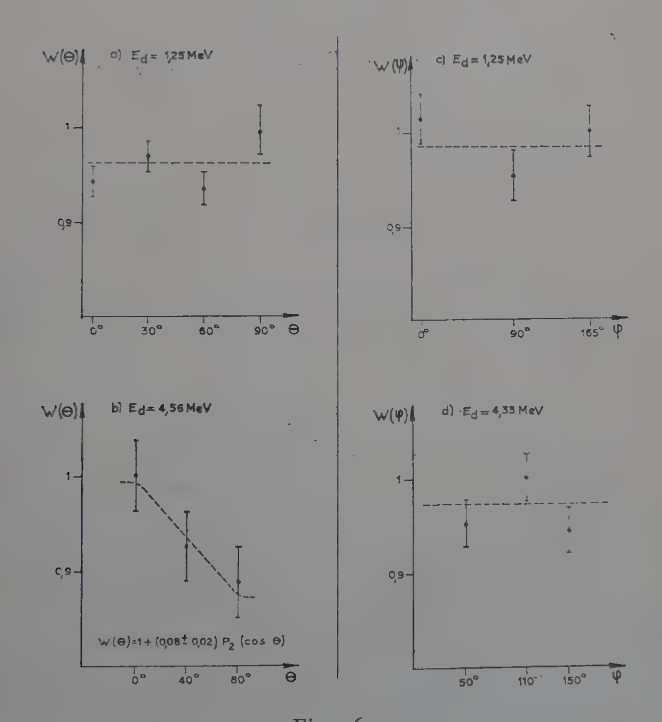


Fig. 26.

Corrélation dans le plan *d-p*. Corrélation autour de l'axe de recul du noyau.

directions du faisceau et du compteur proton. L'angle sous-tendu par le scintillateur plastique est de 12°. Avec cette ouverture angulaire, l'angle de 20° correspond toujours, pour les niveaux de 4,46 et 5,03 MeV, aux maxima des distributions.

Pour les corrélations dans le plan *d-p*, l'origine des angles est la direction de recul du noyau, autrement dit, le compteur γ coïncide avec l'axe du recul à l'angle 0°. Cette direction de recul est différente pour chaque niveau atteint, à une énergie de bombardement donnée. Cependant pour les niveaux de 4,46 et 5,03 MeV, les directions de recul respectives diffèrent d'un angle inférieur à 2°. Cette différence ne joue alors aucun rôle dans les mesures de corrélations. Nous avons cependant dû en tenir compte dans les mesures à $E_d = 4,56$ MeV, pour le niveau de 6,76 MeV.

Pour les mesures dans le plan perpendiculaire à la direction de recul, nous avons placé le compteur γ dans le plan π_1, défini au chapitre Ier-C.

Niveau de 5,03 MeV.

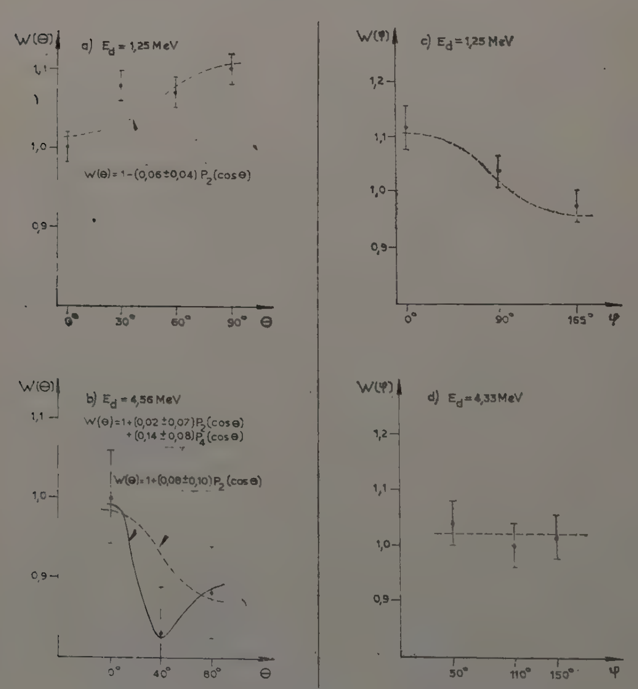


Fig. 27.

Corrélation dans le plan *d-p*. Corrélation autour de l'axe de recul du noyau.

Une photo montre la disposition générale d'une corrélation autour de la direction de recul.

L'analyseur du canal γ était placé en discrimination à 1,3 MeV. Nous indiquons nos résultats sur les figures ci-contre.

CORRÉLATION DANS LE PLAN *d-p* (fig. 26, 27, 28, 29). — A $E_d = 4{,}56$ MeV, les corrélations par les niveaux de 4,46, 5,03 et 6,76 MeV sont anisotropes. La méthode des moindres carrés conduit aux résultats suivants :

niveau de 4,46 MeV : $W(\theta) = 1 + (0{,}08 \pm 0{,}02)\, P_2 (\cos \theta)$,
6,76 MeV : $W(\theta) = 1 + (0{,}066 \pm 0{,}018)\, P_2 (\cos \theta)$.

Pour le niveau de 5,03 MeV, les erreurs statistiques sont plus grandes. Si l'on cherche un développement jusque $P_4 (\cos \theta)$, on aboutit à la fonction de corrélation :

$$W(\theta) = 1 + (0{,}02 \pm 0{,}07)\, P_2 (\cos \theta) + (0{,}14 \pm 0{,}08)\, P_4 (\cos \theta).$$

Niveau de 6,76 MeV.

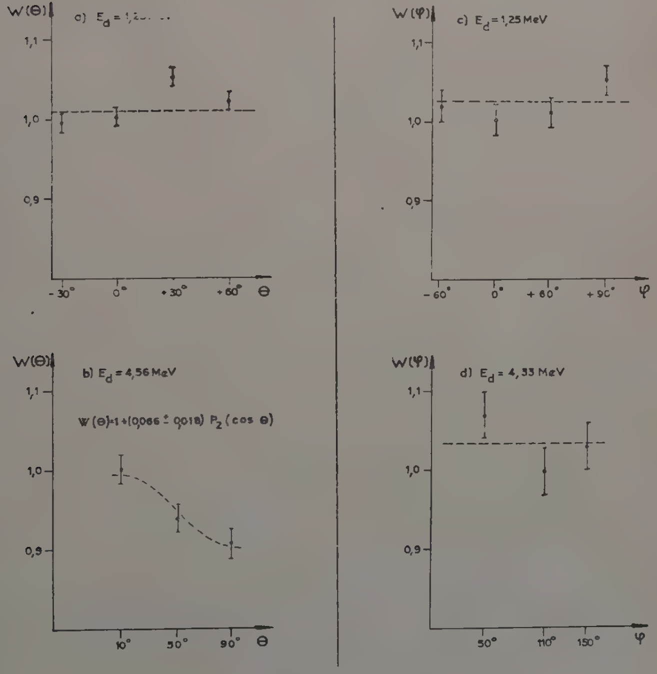


Fig. 28.

Corrélation dans le plan *d-p*.

Corrélation autour de l'axe de recul du noyau.

Si on se limite aux termes en P_2 (cos θ), on obtient :

$$W(\theta) = 1 + (0{,}08 \pm 0{,}10)\, P_2 (\cos \theta).$$

A $E_d = 1{,}25$ MeV, seule la corrélation par le niveau de 5,03 MeV est encore anisotrope :

$$W(\theta) = 1 - (0{,}06 \pm 0{,}04)\, P_2 (\cos \theta).$$

L'isotropie des autres corrélations pourrait être attribuée, comme Cox et Williamson l'ont signalé, à une atténuation des corrélations quand l'énergie des deutérons diminue. Aussi dans les discussions nous n'utilisons pour les niveaux de 4,46 et 5,03 MeV que les résultats obtenus à $E_d = 4{,}56$ MeV.

Pour le niveau de 7,30 MeV, la corrélation est aussi trouvée isotrope à ± 3 p. 100.

Corrélation autour de l'axe de recul du noyau (fig. 26 à 29). — A $E_d = 4{,}33$ MeV, les corrélations par les trois niveaux de 4,46 MeV, 5,03 MeV, 6,76 MeV ont été trouvées isotropes. A $E_d = 1{,}25$ MeV, les corrélations par les niveaux de 4,46 MeV et 6,76 MeV sont isotropes. Par contre, les mesures pour les niveaux de 5,03 MeV et 7,30 MeV montrent des anisotropies.

A $E_d = 4{,}56$ MeV, on a vu que les distributions de P_2 et P_3 présentaient les caractères de courbes de stripping, tout au moins aux petits angles, c'est-à-dire dans les conditions de corrélations. La distribution du groupe $P_4 + P_5$ n'a pas été faite ; cependant elle correspond bien



E_d = 1,25 MeV. Niveau de 7,30 MeV.

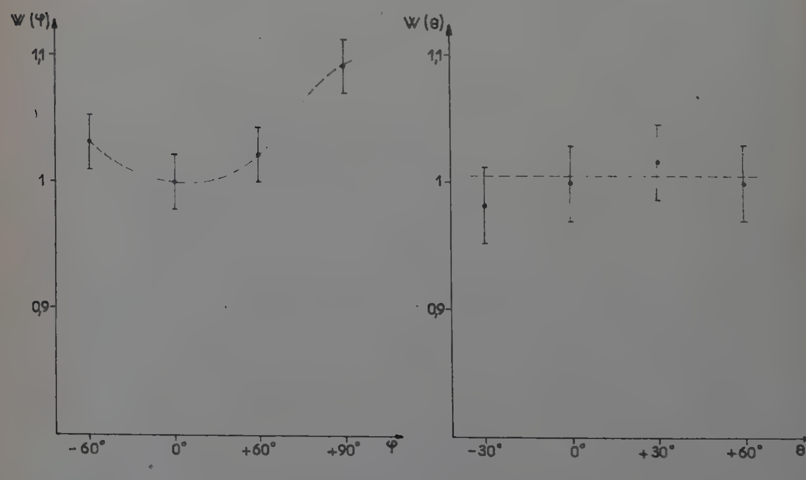


Fig. 29.

Corrélation autour de l'axe de recul du noyau. Axe de recul = 100°.

Corrélation dans le plan *d-p*.

à $l_n = 1$, aussi bien à basse énergie (entre 0,8 MeV et 3,9 MeV) qu'à plus haute énergie de bombardement (7,7 MeV). On peut penser qu'il est de même à 4,33 MeV. On admet enfin que les distributions varient peu entre 4,33 MeV et 4,56 MeV. Conformément au conclusions du chapitre Ier, on vérifie que si les niveaux sont formés par stripping, les corrélations autour du recul sont isotropes.

A $E_d = 1,25$ MeV, les corrélations sont isotropes pour les niveaux de 4,46 MeV et 6,76 MeV. On peut penser dans ces conditions qu'il y a encore une certaine contribution de stripping, évidente pour le 6,76 MeV dans la distribution (fig. 24). Pour les niveaux de 5,03 et 7,30 MeV, il semble que le stripping intervient peu. On le voit particulièrement sur la courbe de distribution du groupe P_3 (fig. 23).

CHAPITRE V

Interprétation des résultats.

A) **Niveaux de 9,19 et 9,28 MeV.** — Comme les trois corrélations γ-γ ont été trouvées identiques on pourrait d'abord dire que les populations des sous-niveaux des niveaux de 9,19 et 9,28 MeV sont égales. Cela pourrait signifier que ces niveaux sont formés :

soit par stripping pur avec $l_n = 0$; l'hypothèse de Wilkinson serait alors vérifiée ;

soit par formation de noyau composé. Dans ce cas un niveau bien défini dans ^{12}C est excité, avec $l_p = 0$, ou de nombreux niveaux rapprochés sont atteints, ce qui contrebalance ou atténue les différences de population que chaque niveau pourrait donner.

Cependant le raisonnement n'est pas tellement valable ; on ne pourrait conclure dans ce sens que si les anisotropies, identiques dans les trois corrélations, étaient différentes de zéro. En effet, les propriétés des niveaux de 9,19 et 9,28 MeV interviennent dans le calcul des corrélations, mais ne sont pas la cause directe d'une isotropie.

Nous pouvons cependant utiliser les résultats expérimentaux pour l'étude du niveau de 4,46 MeV. En vue des calculs, nous avons pris (p. 442), $j = \frac{5^+}{2}$ pour le moment angulaire des deux niveaux [1].

[1] Lors de la présentation de ce travail, l'article d'Ajzenberg et Lauritsen n'était pas encore publié.

La référence (1) indique que le moment angulaire du niveau de 9,19 MeV est probablement $J = \frac{7^+}{2}$ alors que (1 *b*) prévoit $\frac{5}{2}$.

Nous avons vérifié que les conclusions de notre travail n'étaient pas modifiées si l'on prend $J = \frac{7^+}{2}$ au lieu de $J = \frac{5^+}{2}$.

B) **Niveau de 4,46 MeV.** — Nous partons des données suivantes : moment angulaire du niveau fondamental de ^{10}B : $j_i = 3^+$;

moment angulaire du niveau fondamental de ^{11}B : $j_f = \frac{3^-}{2}$.

La mesure des distributions angulaires conduit à $l_n = 1$. Dans ces conditions les seules valeurs possibles pour le spin du niveau de 4,46 MeV sont :

$$j_e = \frac{3^-}{2}, \frac{5^-}{2}, \frac{7^-}{2}, \frac{9^-}{2}.$$

Nous avons, d'autre part, les résultats suivants :

1) Les corrélations γ-γ sont isotropes à ± 3 p. 100 près.

2) La corrélation p-γ à $E_d = 1,25$ MeV est isotrope à ± 2 p. 100 près dans le plan *d-p*.

Comme nous l'avons déjà indiqué, ce résultat peut être dû à une atténuation de la corrélation obtenue à une énergie de bombardement plus élevée.

3) Les corrélations p-γ autour de la direction du recul sont isotropes à $E_d = 1,25$ et 4,33 MeV.

4) La corrélation p-γ dans le plan *d-p* à $E_d = 4,56$ MeV est de la forme :

$$W(\theta) = 1 + (0,08 \pm 0,02)\, P_2 (\cos \theta).$$

Nous devons tenir compte également des résultats indiqués par d'autres auteurs.

5) Distribution angulaire du rayon γ de 4,46 MeV par fluorescence de résonance (45).

$$W(\theta) = 1 + (0,1 \pm 0,1)\, P_2 (\cos \theta).$$

6) Distribution angulaire par la réaction Li^7 (α, γ) (40).

7) Corrélation p-γ par la réaction ^{10}B (*dp*) à $E_d = 3,9$ MeV dans le plan *d-p*. Elle est isotrope à ± 5 p. 100 près (13).

8) Les résultats obtenus par Ferguson et al. (19) et Jones et Wilkinson (31).

Les expériences signalées ci-dessus (corrélations γ-γ, corrélations p-γ, distribution angulaire de γ par $^7Li + \alpha$ ou par fluorescence de résonance) présentent le caractère commun de donner des anisotropies faibles ou nulles. Aussi on peut raisonnablement penser que c'est la transition γ du niveau de 4,46 MeV vers le niveau fondamental qui est responsable en partie de cet effet. Notamment un mélange de rayonnement M_1 et E_2 peut atténuer les anisotropies possibles dans le cas d'un rayonnement pur :

Soit δ l'amplitude de M_1 $(-\infty < \delta < \infty)$ quand un mélange est possible.

s le channel spin. Les valeurs possibles sont $s = \frac{5}{2}$ et $s = \frac{7}{2}$.

t l'intensité du channel spin $s = \frac{7}{2}$.

$1-t$ l'intensité du channel spin $s = \frac{5}{2}$.

Corrélation γ-γ.

Spin du niveau initial (9,19-9,28 MeV) j_i	Spin du niveau intermédiaire (4,46 MeV) j_e	Spin du niveau final j_f	$W(\theta) = 1 + A_2P_2(\cos\theta)$
$\frac{5^+}{2}$	$\frac{7^-}{2}$	$\frac{3^-}{2}$	$1 - 0{,}15\,P_2(\cos\theta)$
$\frac{5^+}{2}$	$\frac{5^-}{2}$	$\frac{3^-}{2}$	$1 + 0{,}16\,AP_2$
$\frac{5^+}{2}$	$\frac{3^-}{2}$	$\frac{3^-}{2}$	$1 - 0{,}04\,BP_2$
Voir la note de la page 455.			

Nous indiquons dans ces deux tableaux les fonctions de corrélations dans les divers cas étudiés.

Nous appelons :

$$A = \frac{1 - 5{,}07\delta - 0{,}51\delta^2}{1 + \delta^2}\,.$$

$$B = \frac{1 + 3{,}9\delta}{1 + \delta^2}\,.$$

Corrélations p-γ.

Channel spin j_i	Spin du niveau intermédiaire j_e	Spin du niveau final j_f	$W(\theta) = 1 + A_2P_2(\cos\theta)$
$s = \frac{5}{2}$	$\frac{7^-}{2}$	$\frac{3^-}{2}$	$1 + 0{,}31\,P_2$
$s = \frac{7}{2}$	$\frac{7^-}{2}$	$\frac{3^-}{2}$	$1 - 0{,}41\,P_2$
$s = \frac{5}{2}$	$\frac{5^-}{2}$	$\frac{3^-}{2}$	$1 + 0{,}32\,AP_2$
$s = \frac{7}{2}$	$\frac{5^-}{2}$	$\frac{3^-}{2}$	$1 - 0{,}1\,AP_2$
$s = \frac{5}{2}$	$\frac{3^-}{2}$	$\frac{3^-}{2}$	$1 + 0{,}08\,BP_2$
$s = \frac{7}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3^-}{2}$	impossible

Cas $j_i = \frac{3^-}{2}$: seul le channel spin $= \frac{3}{2}$ est possible : on peut considérer que ce channel spin est obtenu à la fois par le couplage j-j, le couplage L-S et tous les couplages intermédiaires.

Nous résumons dans le tableau ci-dessous les valeurs possibles de δ.

	Conditions sur A_2	Valeurs qui conviennent pour δ	
Corrélation γ-γ	$-0{,}03 < -0{,}04$ [illegible] $< 0{,}03$	soit $-0{,}50 < \delta < -0{,}093$	fig. 30 *b*
		soit $\delta < -5{,}6$	
		ou $\delta > +5{,}2$	
Corrélation p-γ	[illegible] $<$ [illegible] $\delta < 0{,}10$	soit $-0{,}095 < \delta < 0{,}005$	fig. 30 *a*
		soit $3{,}05 < \delta < 5{,}2$	

On voit que la seule plage commune possible est :

$$-0{,}065 < \delta < -0{,}063.$$

Le résultat est en accord avec celui de Rasmussen et al. (45) qui indiquent :

$$-0{,}66 < \delta < 0.$$

La valeur théorique de δ calculée à partir des données de Kurath (p. 424, tableau I) est dans ce cas :

$$|\delta| = 0{,}031 \quad \text{si} \quad \frac{a}{K} = 4{,}5$$

$$|\delta| = 0{,}0275 \quad \text{si} \quad \frac{a}{K} = 6.$$

$j_i = \frac{5^-}{2}$: Nous indiquons ci-dessous un tableau analogue à celui du cas de $= \frac{3^-}{2}$.

	Spin du niveau initial	Channel spin	Conditions sur A_2	Valeurs qui conviennent pour δ	
Corrélation γ-γ	$\frac{5}{2}$		$-0{,}03 < 0{,}16\ A < +0{,}03$	soit $0{,}15 < \delta < 0{,}23$	fig. 31 *b*
				soit $-15 < \delta < -7$	
Corrélation p-γ		$\frac{5}{2}$	$0{,}06 < 0{,}32\ A < 0{,}10$	$-7{,}2 < \delta < +0{,}155$	fig. 31 *a*
		[illegible]	$0{,}00 < -0{,}10\ A < 0{,}10$	ou $\delta > 0{,}30$	
				Voir texte de la page suivante	

Dans les corrélations p-γ les deux channel spin peuvent intervenir. A chaque couplage physique particulier correspond une valeur de t, intensité de $s = \frac{7}{2}$ et donc de $1 - t$, intensité de $s = \frac{5}{2}$. A une valeur de δ donnée peuvent donc correspondre toutes les anisotropies comprises entre celles des channel spin $s = \frac{7}{2}$ et $s = \frac{5}{2}$. La figure 31 a montre que toutes les valeurs de δ conviennent, sauf celles pour lesquelles les ani-

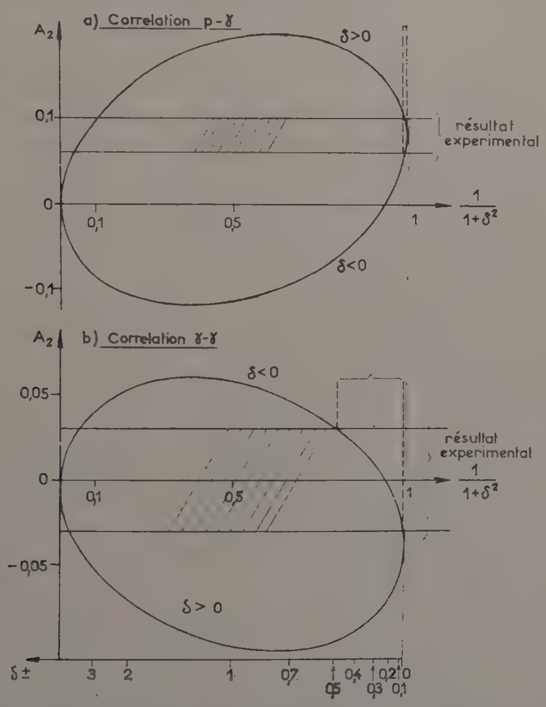


Fig. 30. — Variation de A_2 en fonction du coefficient de mélange δ.

Cas $J_e = \frac{3}{2}$.

sotropies extrêmes (dues aux deux valeurs de s) ne comprennent pas l'anisotropie expérimentale : $A_2 = 0{,}08 \pm 0{,}02$. Les valeurs de δ à rejeter sont celles où on a à la fois :

$$-0{,}1\ A < 0{,}06 \qquad +0{,}32\ A < 0{,}06$$

ce qui conduit à :

$$0{,}155 < \delta < 0{,}30 \quad \text{et} \quad \delta < -7{,}2.$$

Les plages communes aux deux relations sont alors :

$$0{,}15 < \delta < 0{,}155 \qquad \text{ou} \qquad -7{,}2 < \delta < -7.$$

Cette dernière plage, où δ est négatif donne une contribution presque pure de quadrupole électrique. Nous indiquons plus loin, pourquoi elle ne convient pas.

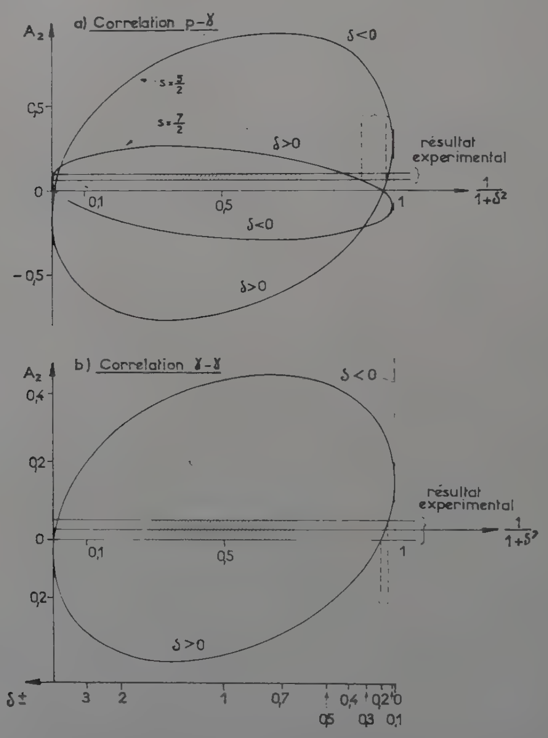


Fig. 31. — Variation de A_2 en fonction du coefficient de mélange δ.

Cas $J_e = \frac{5}{2}$.

Couplage j-j : si $j_n = \frac{1}{2}$, les sous-niveaux du niveau de 4,46 MeV sont également peuplés. La corrélation théorique p-γ doit être isotrope. C'est ce que nous vérifions par le calcul (formules 30 à 32 de la page 418).

En effet, dans ce cas

$$\left.\begin{aligned} t &= \frac{16}{21} \\ 1 - t &= \frac{5}{21} \end{aligned}\right\} \quad \text{et} \quad A_2 = 0 \text{ quel que soit } \delta,$$

si $j_n = \frac{3}{2}$, $t = \frac{5}{21}$. La corrélation est de la forme :

$$W_{jj}(\theta) = 1 + 0,22\, AP_2.$$

Couplage L-S. — On trouve que c'est la valeur $s = \frac{5}{2}$ qui donne la corrélation correspondant à ce couplage : $t = 0$ (formule de la page 419). D'où :

$$W_{L\text{-}S} = 1 + 0,32\, AP_2.$$

Pour $\delta = 0,15$:

$$\text{en couplage } j\text{-}j \quad W(\theta) = 1 + 0,047\, P_2$$
$$\text{L-S} \quad W(\theta) = 1 + 0,068\, P_2.$$

On remarque que la corrélation expérimentale :

$$W(\theta) = 1 + (0,08 \pm 0,02)\, P_2$$

est plus proche du couplage L-S que j-j. La précision des mesures n'est pas suffisante pour indiquer le couplage exact. Même si la précision était infinie, nous ne pourrions indiquer le couplage de façon sûre (voir page 419).

Notre résultat $\delta = 0,15$ est en accord avec celui de Ferguson et al. qui indiquent $\delta = 0,14 \pm 0,01$ et celui de Rasmussen et al. $0 < \delta < 0,45$. La valeur théorique de δ calculée à partir des données de Kurath (p. 424) est dans ce cas :

$$|\delta| = 0,205 \quad \text{si} \quad \frac{a}{K} = 4,5$$

$$|\delta| = 0,191 \quad \text{si} \quad \frac{a}{K} = 6.$$

$j_e = \frac{7^-}{2}$. — Dans ce cas, avec les hypothèses que nous avons faites pour les spins des niveaux de 9,19 et 9,28 MeV, il n'est pas possible que les corrélations γ-γ soient isotropes. En effet, les anisotropies sont de $A_2 = -0,15$ (p. 457).

Pour la corrélation p-γ, les anisotropies pour les deux channel spin sont telles que l'on peut toujours trouver un couplage pour lequel $A_2 = 0,08$.

La valeur $j_e = \frac{7}{2}$ est donc improbable ; de plus, le rayon γ de désexcitation serait un E_2 pur. Wilkinson (32) donne comme limite supérieure de la vie moyenne du niveau de 4,46 MeV $\tau < 4 \cdot 10^{-14}$ sec. Rasmussen et al. (45) indiquent $\tau = (1,17 \pm 0,17) \cdot 10^{-15}$ sec. Ces valeurs sont incompatibles avec la vie moyenne estimée d'un quadrupôle électrique pur pour la désexcitation de ce niveau $\tau \sim 4 \cdot 10^{-13}$ (p. 423).

Pour la valeur $J = \frac{9^-}{2}$, la raison précédente joue encore plus, car le rayon γ devrait être un M_3 ou E_4. Dans ce cas, la vie moyenne serait encore plus longue d'après la formule de Weisskopf.

Nous pensons donc que le spin de ce niveau est :

$j_e = \frac{5^-}{2}$; dans ce cas : $\delta = 0,152 \pm 0,005$

ou :

$j_e = \frac{3^-}{2}$; dans ce cas : $\delta = -0,064 \pm 0,002$.

Ce résultat est un accord avec celui de Jones et Wilkinson (31) qui indiquent $j_e = \frac{5^-}{2}$ pour ce niveau.

Notons enfin que les calculs de ce niveau par le couplage intermédiaire (30) (34) prévoient $j_e = \frac{5^-}{2}$ ou $\frac{7^-}{2}$.

C) **Niveau de 5,03 MeV.** — Les valeurs possibles pour le spin du niveau de 5,03 MeV sont, comme pour le niveau de 4,46 MeV, $j_e = \frac{3^-}{2}, \frac{5^-}{2}, \frac{7^-}{2}, \frac{9^-}{2}$, car on a aussi $l_n = 1$. Cependant les données expérimentales pour la discussion des propriétés de ce niveau sont moins nombreuses.

Nous avons les résultats suivants :

a) La corrélation dans le plan *d-p* à $E_d = 1,25$ MeV peut être mise sous la forme $W(\theta) = 1 - (0,06 \pm 0,04)\, P_2 (\cos \theta)$.

b) La corrélation autour de la direction de recul à $E_d = 1,25$ MeV est aussi anisotrope.

c) La corrélation dans le plan *d-p* à $E_d = 4,56$ MeV. Vue l'incertitude sur les points expérimentaux, on ne peut décider si cette corrélation est isotrope ou non. Dans ce dernier cas, il semble qu'un coefficient de P_4 pourrait exister (fig. 27).

d) La corrélation autour de la direction de recul à $E_d = 4,33$ MeV est isotrope.

Une interprétation de la courbe de corrélation dans le plan *d-p* à $E_d = 4,56$ MeV est difficile ; en effet, non seulement les points expérimentaux ne sont pas connus avec une bonne précision, mais encore la distribution angulaire des protons relatifs à ce niveau indique que le stripping n'est pas la seule cause de formation de ce niveau.

Un terme en $P_4 (\cos \theta)$ semble improbable ; en effet, même si le spin de ce niveau était $j_e = \frac{5^-}{2}$ ou $\frac{7^-}{2}$ (cette dernière valeur étant en accord avec le calcul de Kurath), le stripping avec $l_n = 1$ interdirait des termes d'ordre supérieur à $P_2 (\cos \theta)$.

Les intensités relatives des rayons γ conduisent Ferguson et al. à attribuer $j_e = \frac{3^-}{2}$ à ce niveau, la valeur $j_e = \frac{7^-}{2}$, proposée par Kurath, étant dans ce cas attribuée au niveau de 6,76 MeV.

D) **Niveau de 6,76 MeV.** — On a encore les mêmes limites pour le spin de ce niveau :

$$j_e = \frac{3^-}{2}, \frac{5^-}{2}, \frac{7^-}{2}, \frac{9^-}{2}.$$

Cox et Williamson (13) excluent la valeur $j_e = \frac{3^-}{2}$, car l'anisotropie qu'ils ont trouvée est supérieure à toute anisotropie calculée à partir de ce spin.

Le résultat expérimental que nous avons trouvé à $E_d = 4,56$ MeV :

$$W(\theta) = 1 + (0,07 \pm 0,02) P_2$$

montre une anisotropie plus faible que celle de Cox et Williamson à 3,9 MeV. Cela peut provenir d'abord du rendement du stripping à ces deux énergies. Une courbe d'excitation de ce niveau pourrait donner des renseignements à ce sujet.

Nous devons aussi tenir compte, en vue de la comparaison et de l'interprétation du résultat, du fait suivant : la discrimination du canal γ était placé à 1,3 MeV. Aussi nous avons eu les coïncidences p-γ :

a) proton et rayon γ de 6,76 MeV ;
b) p — et rayon γ de 2,30 MeV (6,76-4,46) ;
c) p — et rayon γ de 4,46 MeV

venant de la désexcitation du niveau de 6,76 MeV (voir schéma page suivante).

La corrélation expérimentale est la somme de trois corrélations obtenues avec les coïncidences indiquées ci-dessus :

$$W(\theta) = 0,83\, aW(\theta)_{6,76} + 0,17[bBW_{2,30} + cCW_{4,46}]$$

où a, b, c sont les proportions des spectres γ de 6,76, 2,30 et 4,46 MeV qui servent à former les coïncidences.

Ces coefficients sont fonction du niveau de discrimination du canal γ.

B, C sont les efficacités relatives d'absorption par le cristal de NaI des deux rayons γ de 2,30 et 4,46 MeV.

Nous prendrons :

$$B = C = \frac{1}{2}$$

et :

$$a > \frac{6,76 - 1,3}{6,76} = 0,80 \qquad a = 0,9$$

$$b > \frac{2,30 - 1,1}{2,30} = 0,43 \qquad b = 0,5$$

$$c > \frac{4,46 - 1,3}{4,46} = 0,70 \qquad c = 0,8.$$

On arrive finalement à :

$$W_{exp.} = 0,75\, W_{6,76} + 0,042\, W_{2,30} + 0,07\, W_{4,46}.$$

Nous voyons que les valeurs de $W_{6,76}$, $W_{2,30}$, $W_{4,46}$ dépendent, en plus du spin du niveau de 6,76 cherché, de celui du niveau de 4,46 MeV.

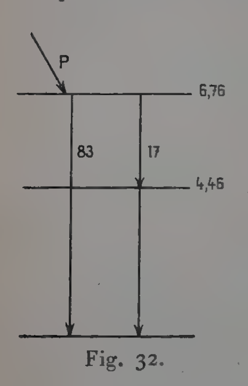


Fig. 32.

Nous reproduisons ci-dessous les valeurs des corrélations théoriques dans les divers cas possibles pour j_e. Pour les calculs, nous avons pris $j = \frac{5^-}{2}$ pour le niveau de 4,46 MeV et $\delta(4,46) = 0,15$.

Les valeurs A′ et B′ sont les valeurs prises par les coefficients A et B de la page 457 pour le mélange M_1E_2 du rayon γ de 6,76 MeV. Nous voyons que les anisotropies possibles sont légèrement atténuées vis-à-vis de celles qu'on peut obtenir pour un cas non perturbé (cas du 4,46 MeV, page 457).

Spin du niveau de 6,76 MeV	Channel spin	Valeur de la corrélation
$\frac{7^-}{2}$	$\frac{5}{2}$	$1 + 0,26\ P_2(\cos\theta)$
	$\frac{7}{2}$	$1 - 0,34\ P_2(\cos\theta)$
$\frac{5^-}{2}$	$\frac{5}{2}$	$1 + (0,28\ A' - 0,013)\ P_2(\cos\theta)$
	$\frac{7}{2}$	$1 - 0,087\ A'P_2(\cos\theta)$
$\frac{3^-}{2}$	$\frac{5}{2}$	$1 + 0,07\ B'P_2(\cos\theta)$

Les valeurs $j_e = \frac{3^-}{2}$, $\frac{5^-}{2}$ et $\frac{7^-}{2}$ peuvent toutes convenir vis-à-vis du résultat expérimental trouvé :

$j_e = \frac{7^-}{2}$, dans ce cas : $t_{(s=7/2)} = 0,33$.

$j_e = \frac{5^-}{2}$, toutes les valeurs de δ conviennent sauf :

$$0,14 < \delta < 0,37$$

(voir la discussion pour le niveau de 4,46 MeV)

et :

$$-15 < \delta < -6,5.$$

Pour chaque valeur de δ, il existe un couplage.

$j_e = \frac{3^-}{2}$, il faut que :

$$-0{,}07 < \delta < 0{,}07$$

ou :

$$3 < \delta < 5{,}6.$$

Comme nous l'avons déjà signalé, les mesures pour le niveau de 6,76 MeV à $E_d = 4{,}56$ MeV ont été faites en même temps que celles des niveaux de 4,46 et 5,03 MeV. L'angle de 20° choisi pour la détection des protons correspond au maximum des courbes de distribution pour ces deux derniers niveaux, mais non pour celui de 6,76 MeV.

En outre, nous avons déjà indiqué (p. 418) que la corrélation angulaire pouvait être atténuée dans certains cas.

CONCLUSION

La mesure des distributions angulaires des protons venant d'une réaction de stripping permet de fixer la parité des différents niveaux à partir de celle du niveau initial et de donner des limites pour le moment angulaire du niveau considéré. Elle permet aussi d'indiquer si la contribution du stripping est importante ou s'il y a formation du niveau par noyau composé. Ceci est surtout utile pour les distributions à basse énergie de bombardement.

La mesure des corrélations angulaires p-γ précise davantage le moment angulaire du niveau atteint et indique le mélange de multipolarités des rayons γ de désexcitation. Si ces caractéristiques sont connues, la corrélation angulaire permet alors de donner des renseignements sur la manière dont se couplent le neutron capturé et le noyau initial.

Nous avons appliqué la méthode des distributions et corrélations angulaires de stripping à l'étude des propriétés des niveaux excités du noyau de ^{11}B.

Nous avons ainsi mesuré les distributions et corrélations correspondant aux niveaux de 4,46, 5,03, 6,76 (et 6,81) et 7,30 MeV du ^{11}B. Nous avons également entrepris l'étude de la courbe d'excitation de la réaction ^{10}B (dp) pour les quatre premiers niveaux : fondamental, 2,14, 4,46, 5,03 MeV et des corrélations angulaires γ-γ à partir des niveaux de 9,19 et 9,28 MeV du ^{11}B.

Nous avons précisé le mélange de multipolarités du rayonnement γ de 4,46 MeV et envisagé les diverses possibilités pour le niveau de 6,76 MeV. Nous avons fixé la parité du niveau de 7,30 MeV et donné des limites à son spin.

Nous comptons appliquer ces méthodes à d'autres noyaux avec le nouvel accélérateur Van de Graaff de 6 MeV du Centre de Recherches nucléaires de Strasbourg.

BIBLIOGRAPHIE

(1) F. Ajzenberg-Selove et T. Lauritsen. — *Nucl. Physics*, 1959, **11**, 1.
(1 b) F. Ajzenberg-Selove et T. Lauritsen. — Preprint de la référence (1).
(2) R. D. Bent, T. W. Bonner, J. H. McCrary, W. A. Ranken et R. F. Sippel. — *Phys. Rev.*, 1955, **99**, 710.
(3) A. B. Bhatia, K. Huang, R. Huby et H. C. Newns. — *Phil. Mag.*, 1952, **43**, 485.
(4) L. C. Biedenharn, K. Boyer et R. A. Charpie. — *Phys. Rev.*, 1952, **88**, 517.
(5) L. C. Biedenharn et M. E. Rose. — *Rev. Mod. Phys.*, 1953, **25**, n° 3, 729.
(6) O. M. Bilaniuk et J. C. Hensel. — *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1958, **3**, série II, 188.
(7) W. E. Burcham. — *Handbuch der Physik*, 1957, **40**. Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg.
B. B. Kinsey. — *Handbuch der Physik*, 1957, **40**. Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg.
(8) W. H. Burke, J. R. Risser et G. C. Phillips. — *Phys. Rev.*, 1954, **93**, 188.
(9) H. B. Burrows, W. M. Gibson et J. Rotblat. — *Phys. Rev.*, 1950, **80**, 1095.
(10) S. T. Butler. — *Phys. Rev.*, 1950, **80**, 1095.
(11) S. T. Butler. — *Proc. Roy. Soc. London*, 1951, **208** A, 559.
(12) S. T. Butler et O. H. Hittmair. — *Nuclear Stripping Reactions*. Horwitz Publications Inc., Sidney, 1957.
(13) S. A. Cox et R. M. Williamson. — *Phys. Rev.*, 1957, **105**, 1799.
(14) P. B. Daitch et J. B. French. — *Phys. Rev.*, 1952, **87**, 900.
E. Gerjuoy. — *Phys. Rev.*, 1953, **91**, 453.
N. Austern. — *Phys. Rev.*, 1953, **89**, 318.
(15) S. Devons et M. G. N. Hine. — *Proc. Roy. Soc.*, 1949, **199**, 56 et 73.
(16) P. M. Endt, C. H. Paris, H. M. Jongerius et F. P. G. Valckx. — *Physica*, 1952, **18**, 423.
(17) N. T. S. Evans et W. C. Parkinson. — *Proc. Phys. Soc.*, 1954, **67** A, 684.
(18) E. Feenberg et E. Wigner. — *Phys. Rev.*, 1937, **51**, 95.
E. Feenberg et M. Phillips. — *Phys. Rev.*, 1937, **51**, 597.
(19) A. J. Ferguson, H. E. Gove, J. A. Kuehner, A. E. Litherland, E. Almqvist et D. A. Bromley. — *Phys. Rev. Letters*, 1958, **1**, 414.
(20) L. J. Gallaher et W. B. Cheston. — *Phys. Rev.*, 1952, **88**, 684.
(21) A. Gallmann. — *Thèse Strasbourg*, 1957.
(22) S. Gorodetzky, A. Gallmann, M. Croissiaux et R. Armbruster. — *C. R. Acad. des Sci.*, 1955, **241**, 1743.
(23) S. Gorodetzky, M. Croissiaux, A. Gallmann, P. Fintz, J. Samuel et G. Frick. — *C. R. Acad. des Sci.*, 1959, **248**, 550.
(24) I. P. Grant. — *Proc. Phys. Soc. London*, 1954, **67** A, 981.
(25) J. R. Holt et T. N. Marsham. — *Proc. Phys. Soc. London*, 1953, **66** A, 1032.

(26) J. Horowitz et A. M. L. Messiah. — *Journ. Phys. Rad.*, 1953, **14**, 695.
(27) J. Horowitz et A. M. L. Messiah. — *Journ. Phys. Rad.*, 1954, **15**, 142.
(28) R. Huby. — *Progress in Nuclear Physics*, 1953, **3**, 177. London Pergamon Press Ltd.
(29) R. Huby, M. Y. Refai et G. R. Satchler. — *Nuclear Physics*, 1958, **9**, n° 1, 94.
(30) D. R. Inglis. — *Rev. Mod. Phys.*, 1953, **25**, 390.
(31) G. A. Jones et D. H. Wilkinson. — *Phys. Rev.*, 1952, **88**, 423.
D. H. Wilkinson (Communication privée à Ajzenberg et Lauritsen). — *Rev. Mod. Physics*, 1955, **27**, 77.
(32) G. A. Jones et D. H. Wilkinson. — *Phil. Mag.*, 1952, **43**, 958.
D. H. Wilkinson. — *B. N. L. R.*, 1956, 2907.
(33) D. Kurath. — *Phys. Rev.*, 1952, **88**, 804.
(34) D. Kurath. — *Phys. Rev.*, 1956, **101**, 216.
(35) D. Kurath. — *Phys. Rev.*, 1957, **106**, 975.
(36) A. M. Lane. — *Proc. Phys. Soc.*, 1953, **66** A, 977.
(37) A. M. Lane et L. A. Radicati. — *Proc. Phys. Soc.*, 1954, **67** A, 167.
(38) L. Madansky et G. E. Owen. — *Phys. Rev.*, 1955, **99**, 1608.
(39) J. B. Marion et G. Weber. — *Phys. Rev.*, 1956, **103**, 1408.
(40) L. Meyer-Schützmeister et S. S. Hanna. — *Bull. Am. Phys. Soc.*, 1957, **2**, série II, 28.
(41) J. R. Oppenheimer et M. Phillips. — *Phys. Rev.*, 1935, **48**, 500.
(42) C. H. Paris, F. P. G. Valckx et P. M. Endt. — *Physica*, 1954, **20**, 573.
(43) D. C. Peaslee. — *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 1001.
(44) W. W. Pratt. — *Phys. Rev.*, 1954, **93**, 816.
(45) V. K. Rasmussen, F. R. Metzger et C. P. Swann. — *Phys. Rev.*, 1958, **110**, 154.
(46) W. C. Redman. — *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 6.
(47) M. E. Rose. — *Phys. Rev.*, 1953, **91**, 610.
(48) J. T. Sample, G. C. Neilson, G. B. Chadwick et J. B. Warren. — *Can. Journ. Phys.*, 1955, **33**, 828.
(49) G. R. Satchelor et J. A. Spiers. — *Proc. Phys. Soc.*, 1952, **65** A, 980.
(50) G. R. Satchler. — *Proc. Phys. Soc.*, 1953, **66** A, 1081.
(51) G. R. Satchler. — *C. R. du Congrès International de Physique Nucléaire*, Paris, 1958. Dunod.
(52) R. Serber. — *Phys. Rev.*, 1947, **72**, 1008.
(53) W. T. Sharp, J. M. Kennedy, B. J. Sears et M. G. Hoyle. — *A. E. C. L.*, C. R. T., 556, 1953.
(54) B. Sjögren. — *Arkiv für Fysik*, 1956, **11**, n° 29, 383.
(55) B. Sjögren. — *Arkiv für Fysik*, 1957, **12**, n° 24, 537.
(56) W. Tobocman et M. H. Kalos. — *Phys. Rev.*, 1955, **97**, 132.
(57) D. M. Van Patter, W. W. Buechner et A. Sperduto. — *Phys. Rev.*, 1951, **82**, 248.
(58) E. P. Wigner et L. Eisenbud. — *Phys. Rev.*, 1947, **72**, 29.
(59) D. H. Wilkinson. — *Phil. Mag.*, 1958, **3**, 1185.
(60) J. Yoccoz. — *Proc. Phys. Soc. London*, 1954, **67** A, 813.

Imprimé avec les *Annales de Physique*. *Le Gérant* : G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1960, 1er TRIMESTRE, N° D'ORDRE 3380, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 4056. — 4-1960.

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DES VARIATIONS DE LA CONSTANTE DIÉLECTRIQUE LIÉES A UN CHANGEMENT DE PHASE

Par Serge LE MONTAGNER

SOMMAIRE

Dans ce travail, nous avons cherché à expliquer les anomalies de variation, en fonction de la température, de la constante diélectrique complexe pour certains corps présentant un changement de phase du second ordre.

Le choix de la température comme variable indépendante s'imposant pour mettre en évidence le changement de phase, nous avons dû, de ce fait, transformer certains résultats de la théorie de la relaxation dipolaire de Debye, établis en fonction de la fréquence.

Trois groupes de corps ont été étudiés dans lesquels les phénomènes sont bien distincts, sulfate d'ammonium, aluns d'ammonium, et ferroélectriques du groupe PO_4H_2K. Dans cette dernière famille des températures de transition ont été déterminées et une nouvelle forme d'absorption mise en évidence donnant naissance à des maxima de la courbe $\varepsilon''(T)$ dont la température est indépendante de la fréquence de mesure.

INTRODUCTION

Dans une première partie de ce travail qui sera publiée par ailleurs, nous avons décrit nos procédés de mesure de constantes diélectriques dans un vaste domaine de fréquences s'étendant depuis 100 Hz jusqu'aux ondes centimétriques. Dans cette région notamment, nous avons perfectionné la méthode du guide court-circuité introduite par Benoit [12] et Roberts Von Hippel [59] en augmentant la précision de l'appareillage expérimental et en simplifiant systématiquement le calcul complexe nécessité par le dépouillement d'une mesure. Nous avons été

(1) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences physiques et soutenue le 2 mai 1957 devant la Commission d'examen.

ainsi amené à *construire* un certain nombre *d'abaques*, valables dans tous les cas, simplifiant considérablement le calcul et permettant une mise en œuvre *aisée et précise* de la méthode.

Celle-ci toutefois, ne pouvant se prêter aisément à certaines exigences expérimentales, nous avons mis au point *une nouvelle méthode de mesure* des constantes diélectriques de solides et liquides en ondes centimétriques : *la méthode du bâtonnet*. Elle se prête en particulier à l'étude, en fonction de la température, d'un produit en *atmosphère contrôlée*. Son intérêt primordial provient cependant des abaques de calcul que nous avons dressés et qui permettent une détermination *précise et instantanée*, de la permittivité à partir des paramètres expérimentaux.

Enfin, nous nous sommes efforcé d'améliorer les conditions expérimentales des mesures de constante diélectrique, aux basses températures en ondes centimétriques et aux très basses températures en ondes kilométriques où l'utilisation d'hélium liquide posait des problèmes spéciaux.

Utilisant ces techniques, nous avons étudié, *en fonction de la température* dans une gamme étendue de fréquences (de 100 Hz à 24 000 MHz), *l'influence d'un changement de phase sur la constante diélectrique complexe, de part et d'autre du point de transition*.

En ce point, la constante diélectrique présente en général une anomalie (discontinuité ou point anguleux dans un diagramme $\varepsilon = f(T)$). En effet, les propriétés diélectriques du solide étudié peuvent être différentes dans chacune des phases et l'on aura schématiquement, à la température de transition, raccordement entre deux courbes relatives à deux états distincts.

Nous désirons montrer qu'il est *valable* d'étudier la variation de la constante diélectrique en *fonction de la température*, même si l'on traverse un point de transition, à condition de prendre certaines précautions dans l'interprétation des courbes. S'il en est ainsi, un tel procédé pourra même donner des renseignements nouveaux par rapport aux courbes classiques $\varepsilon = f(\nu)$ à température constante, puisqu'il mettra directement en évidence tous les phénomènes qui *ne dépendent que de la température*.

Les déterminations expérimentales en fonction de la température sont relativement aisées : en fait, de telles études ont été publiées pour un certain nombre de substances, présentant des phénomènes souvent inexpliqués, parfois en contradiction apparente. Nos mesures ont apporté des données nouvelles et permis l'interprétation de résultats antérieurs.

Nous avons étudié trois groupes de corps pour lesquels les phénomènes observés en fonction de la température sont bien distincts.

Dans le sulfate d'ammonium, nous montrons qu'un phénomène d'absorption dipolaire Debye existe dans chacune des phases avec des

énergies d'activation différentes, ce qui conduit, suivant les fréquences de mesure à des résultats expérimentaux très dissemblables.

Cette étude nous a permis de donner des ordres de grandeur de ces deux énergies d'activation, de montrer l'influence de traces d'eau sur la température de transition et d'expliquer les résultats antérieurs qui avaient paru contradictoires.

Dans le cas de l'alun d'ammonium, la constante diélectrique réelle présente un maximum à une température croissant avec la fréquence. Nous montrons *théoriquement* que cette variation anormale peut s'expliquer dans le cadre de la théorie de Debye *si l'on suppose l'existence d'un changement de phase ;* nous avons précisément réussi à le mettre en évidence expérimentalement. Nous étudions également l'influence du broyage sur la constante diélectrique.

D'autres mesures ont été effectuées sur *l'alun de fer-ammonium ;* elles présentent des caractéristiques voisines et tendent à montrer la généralité de l'effet.

Enfin, nos expériences ont porté sur certains ferroélectriques, notamment les *phosphates* et *arséniates alcalins* de potassium, rubidium, cæsium et leurs substitués deutérés. Nous avons mis en évidence dans la phase ferroélectrique une absorption liée à une dissipation d'énergie par hystérésis, qui se traduit expérimentalement par un maximum de ε'' à température fixe, quelle que soit la fréquence. Il s'y ajoute dans certains cas, une absorption dipolaire de type Debye donnant lieu à des courbes globales $\varepsilon''(T)$ se déformant avec la fréquence.

CHAPITRE PREMIER

Etude des propriétés diélectriques du sulfate d'ammonium.

Introduction. Résultats antérieurs. — Les premières études diélectriques remontent à 1939-1942 où Guillien [29] opérant entre 100 kHz et 3 MHz sur des *poudres* cristallines, trouvait à 222° K une anomalie de la constante diélectrique complexe (fig. 1 *a*). A partir des basses températures (phase B), il observe une montée assez rapide de ε' et de ε'' peu avant la température de transition, suivie, en ce point, par une chute brutale. Les courbes de ε'' dans la phase B se déplacent légèrement vers les basses températures quand la fréquence de mesure diminue.



Fig. 1 *a*.

Fig. 1 *b*.

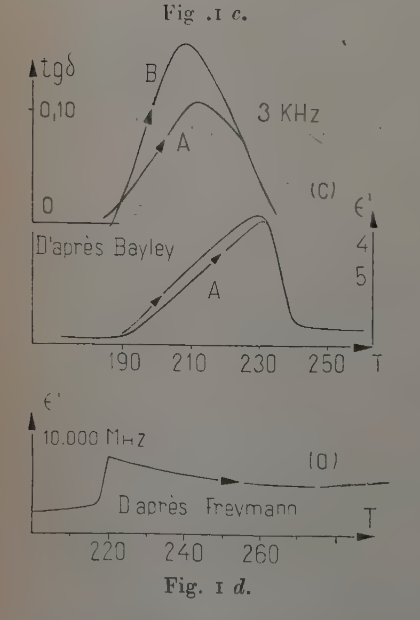


Fig. 1 *d*.

Des mesures analogues faites plus récemment sur un *monocristal* par Kamiyoshi et Miyamoto [33] [34] à 1,4 MHz, confirment pratiquement les formes de courbes de Guillien (fig. 1 *b*) pour la constante diélectrique suivant l'axe cristallographique *a*. Notons toutefois un certain désaccord avec les auteurs précédents sur la température de transition : 237° K au refroidissement et 244° K au réchauffement avec des écarts importants suivant la vitesse de variation thermique.

Le changement de phase n'est marqué suivant les deux autres axes *b* et *c* que par une légère variation de pente.

Un peu différentes des résultats de Guillien sont les mesures de Bayley [10] qui, étudiant en basse fréquence (3 kHz) des *poudres* sous un vide inférieur à 10^{-4} Tor, obtint les courbes de la figure 1 *c*. La transition y apparaît vers 235° K ce qu'il attribue (faussement, nous

le montrerons) à une erreur dans ses mesures de températures (les courbes A et B sont relatives à des champs de mesure de 130 et 470 V/cm respectivement).

D'autres mesures enfin faites par Mme Freymann et al. [22] [23]. sur des *poudres* en ondes centimétriques (10 000 MHz) (fig. 1 *d*) présentaient qualitativement une variation de ε'' inverse de celle observée par Guillien, soit, à partir des basses températures, un front raide au point de transition (221° K) suivi par une descente lente dans la phase de haute température.

Premiers résultats expérimentaux. Discussion. — Désirant coordonner ces résultats et chercher l'origine de divergences entre les différents auteurs — restées jusqu'ici inexpliquées]24] — nous avons repris, en fonction de la température, des mesures de la constante diélectrique complexe du sulfate d'ammonium en poudre ou en monocristaux dans toute l'étendue du spectre hertzien de 100 Hz à 25 000 MHz.

Nous avons fait une première série d'expériences sur une poudre (séchée au préalable à l'étuve à 50°-60° pendant 3 heures) aux fréquences respectives de : 100 kHz, 3 000 MHz (méthode du bâtonnet) et 25 000 MHz (méthode du guide court-circuité). Les premières ont confirmé les résultats de Guillien et les deux autres ceux de Mme Freymann.

Voulant préciser davantage les mesures en ondes centimétriques (où elles étaient moins nombreuses) nous avons ensuite étudié des *monocristaux* à 25 000 MHz, en mesurant successivement les constantes diélectriques suivant les 3 axes cristallographiques *a*, *b*, *c*. L'appareillage utilisé nous permettait une vitesse de variation thermique très faible (stabilisation possible de la température à 0°1 près dans tout l'intervalle utilisé).

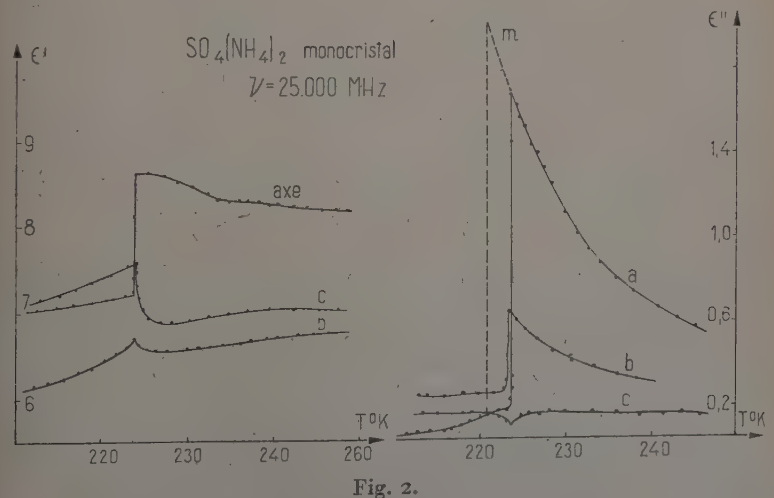


Fig. 2.

Nos résultats résumés dans les courbes (fig. 2) sont essentiellement les suivants [17] [43].

— 1) L'effet principal apparaît le long de l'axe *a*, c'est à lui que se rapportent les remarques ci-après.

— 2) Pour une vitesse de variation thermique très faible (de l'ordre de 10° par heure) la discontinuité est extrêmement brutale et ne s'étend pas sur un intervalle de plus de 0°3. *La température moyenne de transition est 224° K.*

— 3) Le phénomène est identique au réchauffement et au refroidissement pour des vitesses très faibles, l'hystérèse thermique observée ne dépasse pas 1° et est de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales. La forme de la courbe obtenue confirme les résultats de Mme Freymann et les nôtres en ondes centimétriques sur des poudres. Nous sommes en désaccord tant pour la forme que pour la température de transition et l'absence d'hystérésis avec Kamiyoshi (fig. 1 *b*).

— 4) Les deux faits précédents laisseraient supposer que la transition du sulfate d'ammonium serait plutôt du premier ordre (comme celle du phosphate $PO_4H_2NH_4$) que du second comme on le considère généralement,

— 5) Enfin, pour des vitesses de refroidissement très grandes (de 1° à 10° par seconde) on peut observer un retard à la transition de 10° à 40° environ. Dans ce cas, où l'on peut parler de la phase A « trempée » à basse température, ε'' continue à croître jusqu'au point de transition (fig. 2, portion *m* de la courbe).

Les phénomènes sont moins marqués le long des deux autres axes cristallographiques *b* et *c* ; nos résultats, sauf en ce qui concerne la température de transition, confirment ici pratiquement ceux de Kamiyoshi.

En résumé, il apparaît donc que les mesures diélectriques sur les poudres traduisent un phénomène, intéressant surtout l'axe cristallographique *a* et que la forme des courbes obtenues en fonction de la température dépend essentiellement de la fréquence. Une hypothèse de travail expliquant cette dépendance est maintenant nécessaire pour conduire de nouvelles expériences (nous trouverons ultérieurement (p. 477) la cause des différences de température de transition enregistrées).

Hypothèse de phénomènes de relaxation diélectrique distincts pour chacune des phases. — Si dans l'étude d'un phénomène de Debye, il est en principe équivalent d'étudier les variations de constante diélectrique en fonction de la température ou de la fréquence, ceci n'est évidemment plus vrai lorsque dans l'intervalle thermique exploré, le corps étudié subit un ou plusieurs changements de phase [8]. Dans le cas du sulfate d'ammonium, chacune de ces phases A et B peut, en

effet, présenter ses propres phénomènes de relaxation diélectrique dont le maximum, pour la fréquence de mesure considérée, n'apparaîtra pas nécessairement dans le domaine de température où existe la phase. A la température de transition donc, les éléments de courbe ε_A et ε_B se raccorderont de façon très différente suivant leurs valeurs respectives, chacune dépendant de la fréquence suivant une loi distincte.

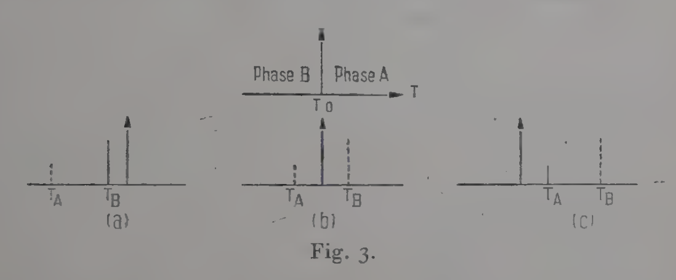


Fig. 3.

Nous admettons que la transition du sulfate d'ammonium est du type ordre-désordre, analogue sans doute à celle qui se produit dans les halogénures d'ammonium [7] [53] [54]. Quoi qu'il en soit et sans pouvoir discuter ici de l'origine des dipôles pouvant donner naissance à l'absorption hertzienne, il paraît certain que leur présence dans une phase ordonnée correspond à une plus grande difficulté d'interaction avec le champ électrique de mesure. D'où une énergie d'activation plus grande dans la phase B que dans la phase A désordonnée. Il n'est d'ailleurs pas exclu que les dipôles soient ceux dont l'orientation spon-

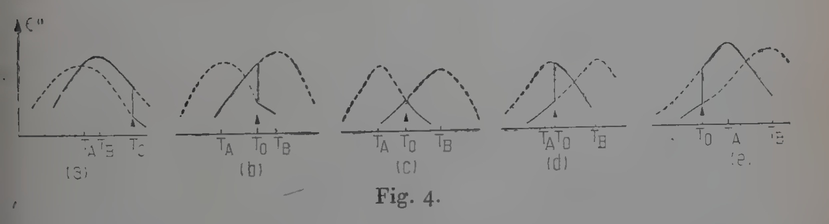


Fig. 4.

tanée à basse température provoquent l'apparition de la ferroélectricité [50].

Les températures T des maxima d'absorption de ε'' à une fréquence ν étant liées à l'énergie d'activation U par la relation (1) $\nu = Ae^{-U/kT}$, il s'ensuit (en admettant que A reste du même ordre de grandeur pour les deux phases du sulfate d'ammonium) que les températures T_B des maxima de Debye correspondant à la phase B seront toujours supérieures à celles de leur homologue T_A des maxima de ε''_A. On peut concevoir aisément (fig. 3) que pour certaines fréquences, T_B soit dans le

domaine d'existence de la phase A et *vice versa* ; expérimentalement, on observera zéro ou une seule température critique suivant les positions respectives de T_A, T_B par rapport à T_0 (T_0, température de transition). Les deux premières températures étant fonctions croissantes de la fréquence, on a les schémas possibles figure 3.

Sur la figure 4, nous avons dessiné les courbes ε''_A et ε''_B théoriques à des fréquences correspondantes : seules sont observables les parties dessinées en trait plein (ε''_A dans la phase A et ε''_B dans la phase B).

Il semble bien que le schéma 4 *b* s'applique aux courbes de Guillien (fig. 1 *a*) et Bayley (fig. 1 *b*) tandis que (4 *d*) rend compte des résultats obtenus par Mme Freymann et nous-même en ondes centimétriques (fig. 1 *d* et 2). La figure 5 est relative à la constante diélectrique réelle ε'.

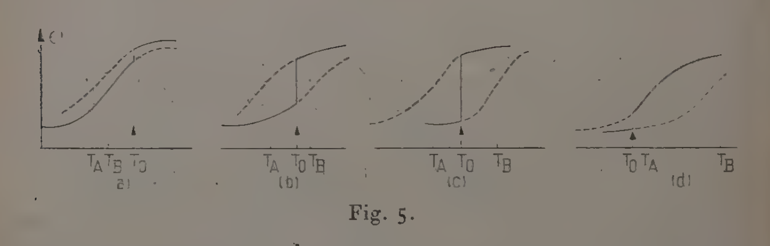


Fig. 5.

Cette hypothèse étant formulée, elle nous permet de prévoir que *si nous voulons étudier la phase B de basse température, il nous faudra opérer à très basse fréquence (cas de figure 4* a*), de façon à obtenir réellement les maxima de* ε''_B. *Inversement, il faudra s'adresser aux ondes centimétriques pour faire apparaître le phénomène schématisé en figure 4* e *et étudier la phase A de haute température.*

Nous allons voir dans les paragraphes suivants que notre hypothèse qui rend déjà compte des diverses formes de courbes expérimentales relevées, a été pleinement confirmée par la suite.

Étude expérimentale aux basses fréquences de la forme de basse température (phase B). — Influence de l'eau adsorbée sur la température de transition. — Notre objectif final étant de mesurer l'énergie d'activation dans la phase B en déterminant des points dans un diagramme log ν, 1/T, il nous fallait opérer à des fréquences suffisamment basses pour que le maximum d'absorption dipolaire Debye (A. D. D.) ait lieu à des températures inférieures à celle du point de transition. Gênés par la conductibilité ionique nous avons dû opérer sous un vide de 10^{-3} à 10^{-4} Tor environ. Un *phénomène nouveau* nous est alors apparu : dans ces conditions, la température T_0 de transition du sulfate

d'ammonium est *augmentée* et passe de 224° K à 240° K environ [44]. Les températures moyennes de discontinuité pour ε' sont de 237° K au refroidissement et de 243° K au réchauffement pour des vitesses de variation thermique de l'ordre de 15° par heure.

Etant données les conditions expérimentales, les valeurs prises au réchauffement sont sans doute meilleures que celles prises au refroidissement, elles restent cependant comparables entre elles. L'accord avec les températures de transition observées par Bayley et Kamiyoshi est excellent, ce qui confirme notre résultat et permet d'expliquer le désaccord qui existait entre ces mesures et celles de Guillien par exemple (1).

Nous pensons que cette variation de température est due, aussi bien dans la poudre que dans le cristal, à des phénomènes superficiels d'adsorption d'eau sur le sulfate d'ammonium. La « véritable » température de transition serait voisine de 240° ; des traces d'eau adsorbée (existant normalement sur le produit séché) abaisseraient cette température aux environs de 224°. Forestier et Kiehl [20] ont d'ailleurs observé un phénomène analogue sur d'autres points de transition (titane, ...). Il serait intéressant d'étudier systématiquement les déplacements de température en fonction de la nature et de la quantité de vapeur adsorbée.

Mesure de l'énergie d'activation de la phase B (produit désorbé). — Nous résumons nos mesures dans le tableau ci-dessous qui indique pour chaque fréquence, tant au refroidissement qu'au réchauffement les températures T_0 de transition observées et celles T_B des maxima de ε'' de 1 à

Sulfate d'ammonium (sous vide de 10^{-4} Tor).

Fréquences	Refroidissement		Réchauffement	
KHz	T_0	T_B	T_0	T_B
0,2	237	212-216	242,5	222
1	235,5	216	241,5	224
10	234,5	222,5	241,5	231
100	235,5	228,5	241,5	236

100 KHz (à 1 000 KHz, la bande de Debye est à une température supérieure à celle du changement de phase et l'on retrouve une courbe analogue à celle de Guillien pour le produit non désorbé à des fréquences plus faibles [44]).

(1) Kamiyoshi nous a depuis précisé que ses mesures avaient été faites sous une pression de 10^{-2} à 10^{-3} Tor [32].

Calculant l'énergie d'activation à partir des données précédentes, nous obtenons une valeur de 1,8 eV environ dans les deux cas.

Nous ne pensons pas que la désorption totale du sulfate d'ammonium modifie profondément les propriétés à basse température de la phase B (sauf la température de transition elle-même bien entendu). En tout état de cause, l'énergie d'activation trouvée est celle du produit non perturbé par ces traces de vapeur d'eau et correspond à celle que nous prévoyions dans notre hypothèse.

La grande valeur de l'énergie trouvée tend ici à confirmer l'hypothèse, puisque les énergies ordinairement associées aux bandes de Debye sont d'un ordre de grandeur 5 à 10 fois plus faible. Elle est probablement liée à l'état ferroélectrique de cette phase qui vient d'être mis en évidence par Matthias et Remeika [50].

Étude expérimentale en haute fréquence de la phase de haute température (phase A).

Dans le cadre de l'hypothèse formulée précédemment (p. 476) il aurait été important d'essayer de faire apparaître effectivement des maxima d'A. D. D. dans la phase A. Malheureusement, il ne nous est pas possible de faire des mesures au-dessus de 25 000 MHz fréquence à laquelle (cf. fig. 2) le maximum est encore à une température inférieure à celle du point de transition le plus bas (224° pour le produit non désorbé). Seule, une expérience qualitative de « trempe » nous a permis de prolonger vers les basses températures l'existence de la phase A et de voir que l'absorption continuait d'augmenter en dessous de 220° K confirmant la vraisemblance de notre hypothèse (fig. 2, portion *m* de la courbe).

Nous avons donc tenté d'abaisser artificiellement et de façon stable, la température de transition, afin de pouvoir repérer à cette fréquence des maxima de ε''. Il est en effet connu que dans le cas d'une transition ordre-désordre, la température du changement de phase peut se trouver abaissée par la présence de certaines impuretés en quantités parfois notables. C'est le cas entre autres du phosphate d'ammonium $PO_4H_2NH_4$ « dopé » au thallium (étudié par Matthias et al. [49]) ou des solutions solides $INH_4 + IK$ (étudiées par R. A. Paris et B. Cochet Muchy [54]).

Introduction d'ions potassium dans le réseau. — L'introduction d'ions thallium dans le réseau n'ayant donné ici aucun résultat, nous avons choisi le potassium comme ion étranger.

Il en résulte des solutions solides : sulfate d'ammonium-sulfate de potassium dont la structure a été déterminée aux rayons X par Jansen [31] pour toutes les proportions respectives des composants. Ajou-

tons que dans tout l'intervalle de température considéré, le sulfate de potassium ne présente ni changement de phase ni phénomène de relaxation diélectrique.

Les résultats de mesure de constante diélectrique à 25000 MHz représentés en figure 6 sont voisins des précédents. La transition correspondant au produit pur s'estompe pour faire place à une inflexion

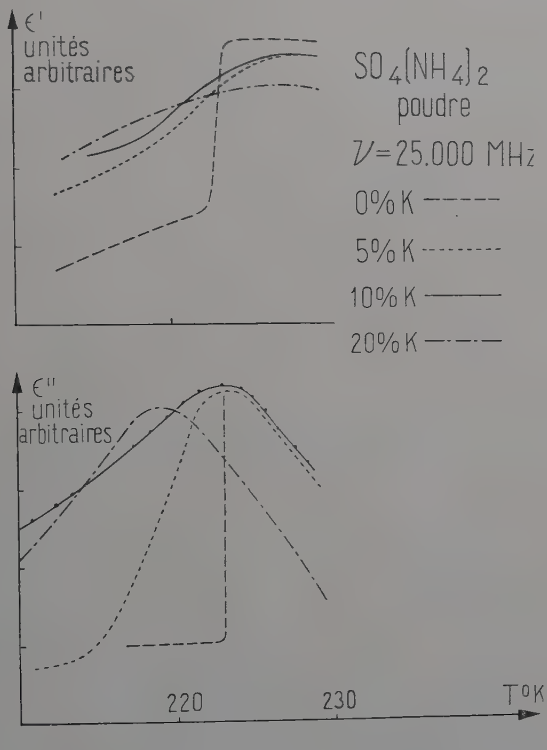


Fig. 6.

de ε'. Les maxima correspondants de ε'' se déplacent légèrement vers les basses températures pour des concentrations croissantes en potassium.

En tout cas, aucune discontinuité n'apparaissant plus sur les courbes de ε', nous ne savons plus quelle est la température de transition, si elle existe, ni donc parler des phases A ou B au voisinage de 220° K. *Il est donc impossible de mesurer une énergie d'activation pour la phase A* et par là de vérifier directement notre hypothèse. Cependant,

après avoir contrôlé que les maxima de ε″ obtenus présentaient les caractéristiques des bandes de Debye, nous expliquons ces résultats de la manière suivante :

Possibilité d'une énergie d'activation fonction de la température, confirmation de l'hypothèse. — Il semble raisonnable de penser que l'introduction d'ions étrangers dans le réseau du sulfate d'ammonium a eu pour

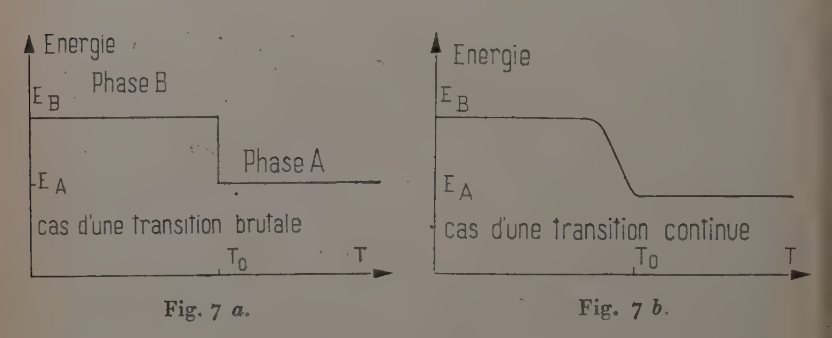


Fig. 7 *a*. Fig. 7 *b*.

effet de supprimer, à la température T_0 (vers 224° K) la barrière d'énergie séparant les phases A et B et de la remplacer par une « transition » continue s'étendant sur un certain intervalle de températures inférieures à T_0 (cf. fig. 7).

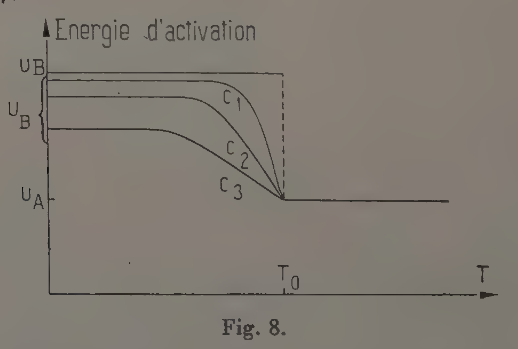


Fig. 8.

Ce mode de raisonnement lié intuitivement à l'énergie interne (d'ordre de grandeur kT_0 dans la phase de basse température) doit s'appliquer à toutes les formes d'énergies relatives aux deux phases, pourvu qu'elles soient différentes dans l'un et l'autre état, en particulier à l'énergie d'activation.

Ainsi, le trait pointillé du schéma (fig. 8) s'applique au produit pur,

tandis que le trait plein c_1 correspond à un sulfate avec quelques pour cents d'impuretés.

A haute et basse température, nous avons loin de T_0, respectivement des énergies $U'_A \neq U_A$ et $U'_B \neq U_B$ cependant qu'immédiatement au-dessous de T_0, l'énergie U' devient une fonction de la température. Nous avons représenté plusieurs courbes correspondant à des concentrations croissantes c_1, c_2... en impuretés (atténuation progressive correspondante de la barrière de potentiel).

L'introduction d'une énergie U variable avec la température nous oblige à reconsidérer les conventions usuelles ; la formule $\nu_c = Ae^{-U/kT_c}$ est toujours valable, mais dans le diagramme log ν, $1/T$ la courbe figurative ne sera plus une *droite*.

Portant dans un plan de coordonnées rectangulaires T en abscisses et U en ordonnées, un corps « normal » y sera représenté par une parallèle à l'axe des T (U constant avec la température).

De la formule $\nu_c = Ae^{-U/kT_c}$, on tire $U = k\,[\log A - \log \nu_c]T_c$. En d'autres termes, à une fréquence de mesure donnée, pour un corps donné (A et U supposés fixes) nous avons une température T_c de maximum imposée. La relation entre U et T_c étant linéaire, il est possible, dans le diagramme précédent de connaître la température T_c du maximum de ε'' à une fréquence ν_c donnée, en cherchant graphiquement l'intersection de U avec la droite passant par l'origine et de pente $k(\log A - \log \nu_c)$.

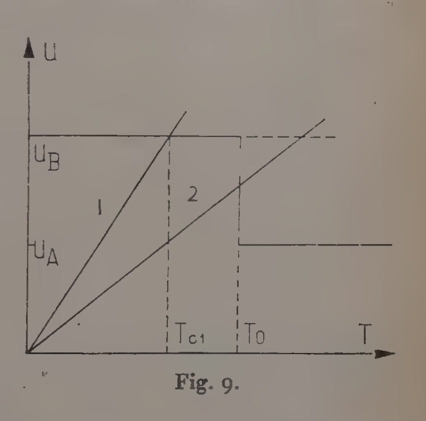


Fig. 9.

Dans le cas d'un corps présentant un changement de phase, la représentation reste évidemment valable avec deux droites d'énergie U_A et U_B (fig. 9). A une fréquence donnée, ν_1 l'intersection de la droite 1 de pente $k(\log A - \log \nu_1)$ avec $U_A = $ Cte ou $U_B = $ Cte donne la température du maximum de ε'' à cette fréquence.

Nous voyons aussi que pour la fréquence ν_2 (droite n° 2) il n'y aura pas de maximum de ε'' observable dans la phase B (ni dans la phase A).

Dans ces conditions le diagramme (fig. 10) peut représenter nos derniers résultats sur le sulfate d'ammonium supposant la droite tracée pour $\nu = $ ›5 000 MHz.

Pour le produit pur, pas de maximum puisque l'intersection avec U_A se fait à une température inférieure à T_0.

Pour le produit à 5 p. 100 de potassium (courbe c_1) la droite coupe la courbe d'énergie en un point *réel*, de température voisine de T_B : maximum de ε'' pour cette fréquence à peu près à la place de l'ancienne transition.

Pour les produits de concentration supérieure : à mesure que l'indice de c augmente, les températures des maxima de ε' vont en diminuant. La différence $U'_B - U'_A$ tend vers zéro, chacun des termes tendant vers $U_{impureté}$.

Si l'on fait varier la fréquence en considérant un produit déterminé (c_2 par exemple) on voit qu'aux hautes fréquences, nous aurons un maximum vers T_B, restant au voisinage de T_B pendant un certain intervalle de fréquence, puis décroissant en température.

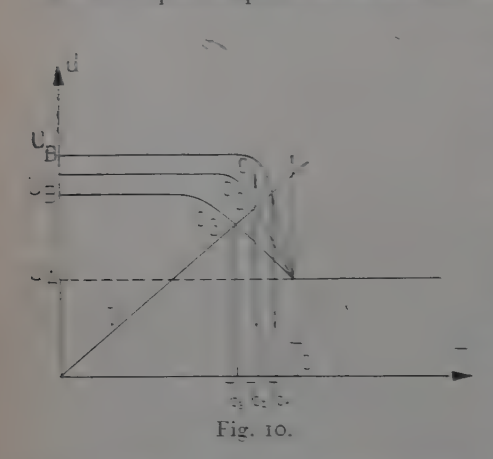


Fig. 10.

L'essentiel de nos résultats expérimentaux sur la phase A, obtenus en introduisant une impureté potassium dans le réseau du sulfate d'ammonium, se trouve donc expliqué en supposant une énergie U variable avec la température : ce mode de raisonnement rend compte en effet du fait expérimental difficilement explicable autrement : une faible quantité d'impureté *élève* considérablement la température du maximum de ε'' (l'amenant à 220° K environ à partir de la région B où il était virtuel) alors que les additions suivantes d'impuretés ont au contraire tendance à *abaisser* la température du maximum.

De plus à un maximum de ε'' défini par l'intersection de la courbe c_1 avec la droite de fréquence (fig. 10) correspond une énergie U variable avec la température, mais mesurable en étudiant le produit c_1 en fonction de la fréquence et reportant les mesures dans le diagramme log ν_c, 1/T. La pente de la tangente à la courbe donne en chaque point l'énergie correspondante.

La plus faible énergie mesurée dans ces conditions est de l'ordre de 1.3 eV, supérieure d'après la figure 10 à l'énergie de la phase A (U_A) mais déjà notablement inférieure à U_B mesurée ci-dessus qui était de l'ordre de 1,8 eV.

Donc $U_A < U_B$ ce qui vérifie l'hypothèse avancée.

En résumé, nous pensons avoir montré quelle était l'origine des désaccords sur les travaux antérieurs relatifs au sulfate d'ammonium :

1° Les points de transition sont différents suivant que l'on étudie le produit simplement séché ou mis sous vide élevé ; 2° L'hypothèse de deux temps de relaxation propres à chacune des phases suffit à interpréter qualitativement les diverses formes de courbes obtenues suivant la fréquence de mesure. Il est possible qu'une explication de ce type soit valable pour d'autres résultats, par exemple HBr dans le travail de Phillips [56].

CHAPITRE II

Propriétés diélectriques spéciales de l'alun d'ammonium.

Introduction. — Les aluns forment une famille de sels doubles cristallisant dans le système cubique et dont les propriétés diélectriques ont été maintes fois examinées [19] [29] [58].

Récemment, Mme Freymann [29] et Powell [28] [57] étudiant indépendamment les mêmes produits en poudre ou en monocristaux, dans le domaine des ondes centimétriques trouvaient des résultats très comparables entre eux et extrapolant correctement aux très hautes fréquences les résultats de Guillien [29].

Loin d'être normal, cet « accord » présentait en lui-même un problème, au moins pour deux aluns de même type : $ALNH_4(SO_4)_2$ $12H_2O$ et $FeNH_4(SO_4)_2$ $12H_2O$. L'extrapolation des résultats de Guillien en ε'', vérifiée en hyperfréquences à l'aide de la représentation $\log \nu_c$, $1/T_c$ [25] signifie en effet la validité d'une hypothèse du type de celle de Debye ; par contre, les courbes de $\varepsilon'(T)$, en basse fréquence montraient une allure incompatible avec ses équations : maximum de ε' dont la température et l'intensité variaient avec la fréquence, maxima de ε'' dont l'intensité variait également avec la fréquence.

Nous nous sommes attaché à reprendre ces mesures et à résoudre le problème posé dans le cas particulier de l'alun d'aluminium ammonium.

Résultats expérimentaux sur l'alun d'ammonium fondu. — Reprenant la technique expérimentale de Guillien, nous avons retrouvé des résultats analogues aux siens : ε'' passe par un maximum d'intensité variable à une température dépendant de la fréquence de mesure, ε' *passe par un maximum à une température qui croît avec la fréquence,* tandis que son intensité diminue dans les mêmes conditions. A chaque fréquence, pour des températures de quelques degrés supé-

rieures à la température du maximum, la valeur de la constante diélectrique est pratiquement confondue avec celle des fréquences plus basses, la courbe de plus basse fréquence (50 Hz) servant en quelque

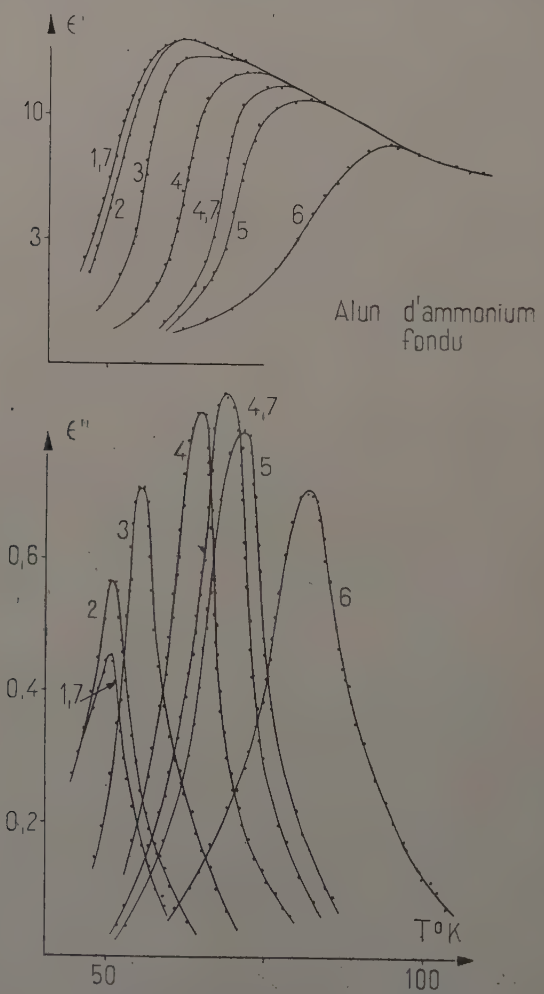


Fig. 11. — Les courbes sont graduées par le logarithme décimal de la fréquence de mesure.

sorte d'enveloppe à toutes les autres après leurs maxima respectifs. Ceci au moins en dessous de 220° K où n'existe aucun phénomène de conductibilité ionique (fig. 11).

Explication théorique des résultats par une modification de la théorie de Debye. — Nous pensons qu'il est possible de rendre compte de tous ces phénomènes dans le cadre de la théorie de Debye en supposant que la constante diélectrique statique varie avec la température.

Rappel de notations. — Utilisant des notations désormais classiques [26] les équations de Debye s'écrivent :

$$(2) \quad \varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \qquad (3) \quad \varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}$$

avec :

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon''.$$

ε_s désigne la constante diélectrique statique, ε_∞ le carré de l'indice de réfraction, ω la fréquence angulaire et τ le temps de relaxation au sens de Debye, supposé unique et donné par :

$$(4) \qquad \tau = \tau_0 e^{U/kT},$$

où U représente l'énergie d'activation.

Justification expérimentale de l'hypothèse posée. — Nous poserons en outre $\varepsilon_s - \varepsilon_\infty = a > 0$ et nous supposerons que, au moins dans un certain intervalle de température, ε_s est fonction de la température, ε_∞ restant pratiquement constant.

Ce choix paraît se justifier expérimentalement du fait que $\varepsilon'_{0\ Hz}$ subit une variation importante entre 60° et 150° K approximativement ; l'allure des courbes semble pouvoir autoriser l'extrapolation à fréquence nulle. De plus, dans l'hypothèse d'une transition de phase pour cet alun vers 55° K (mise en évidence par nos mesures sur les poudres, comme on le verra plus loin), il serait normal d'observer une variation $\partial\varepsilon_s/\partial T < 0$ au-dessus de la transition.

Calcul de ε'. — Pour que ε' passe par un maximum en fonction de la température, il faut que :

$$(5) \quad \frac{\partial\varepsilon'}{\partial T} = 0 \quad \text{soit} \quad \frac{\varepsilon'_s}{1 + \omega^2\tau^2} - \frac{2a\omega^2\tau\tau'}{(1 + \omega^2\tau^2)^2} = 0 \qquad \left(\varepsilon'_s = \frac{\partial\varepsilon_s}{\partial T}\right).$$

Dérivant (4) :

$$(6) \qquad \tau' = -\frac{U\tau}{kT^2}.$$

D'où la condition :

$$(7) \qquad \varepsilon'_s(1 + \omega^2\tau^2) + \frac{2aU}{kT^2}\omega^2\tau^2 = 0$$

fournissant implicitement par (4) la température T du maximum de ε' à la fréquence ω.

Il est nécessaire pour qu'une solution existe, que dans l'intervalle de température considéré, l'on ait $\varepsilon'_s < 0$, ce qui, nous l'avons vu, est précisément le cas. D'où cette conséquence importante :

Pour que la constante diélectrique réelle passe par un maximum à une température donnée, il est nécessaire qu'à cette température, la variation $\partial\varepsilon_s/\partial T$ soit négative, ou, ce qui revient au même [27], il est nécessaire qu'à une température inférieure, existe un changement de phase.

Nous pouvons tirer une autre donnée intéressante de l'équation (7) : si la température T_1 augmente τ_1 diminue (par (4)), il est donc nécessaire que ω augmente (la variation de $\frac{\partial\varepsilon_s}{\partial T}$ restant toujours petite devant la variation d'une exponentielle de la forme $\exp . U/kT$). *Donc* T_1 *est une fonction croissante de la fréquence*, ce qui corrobore également une donnée expérimentale.

Cherchons maintenant la valeur du maximum de ε' que nous noterons ε'_m en éliminant $\omega\tau$ entre les équations (2) et (7).

De (2) nous tirons :

$$\omega^2\tau^2 = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon'}{\varepsilon' - \varepsilon_\infty} \tag{8}$$

qui reportée dans (7) donne :

$$\varepsilon'_m = \varepsilon_s + \frac{kT_1^2}{2U}\varepsilon'_s. \tag{9}$$

Pour le cas particulier $\varepsilon'_s = 0$ nous retrouvons le cas classique de Debye ($\varepsilon' < \varepsilon_s$ quelle que soit la fréquence).

De plus l'équation (9) s'accorde bien avec nos résultats expérimentaux puisque si ω croît, T_1 croît, ε_s décroît et ε'_m décroît, $\varepsilon_s - \varepsilon'_m$ *étant une fonction croissante de la fréquence.*

Calcul de ε''. — Notre hypothèse sur ε_s amenant à des résultats satisfaisants, au moins qualitativement, sur ε', nous devons chercher quelle en est l'incidence sur ε''. Menant un calcul parallèle, le maximum de ε'' sera défini par :

$$\frac{\partial\varepsilon''}{\partial T} = 0 \quad \text{soit} \quad \frac{\varepsilon'_s\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2} + \frac{a\omega\tau'(1-\omega^2\tau^2)}{(1+\omega^2\tau^2)^2} = 0 \tag{10}$$

et par (6)

$$\frac{aU}{kT_2}(1-\omega^2\tau^2) - \varepsilon'_s(1+\omega^2\tau^2) = 0 \tag{11}$$

équation fournissant implicitement par (4) la température T_2 du maximum de ε''.

Nous retrouvons comme cas particulier la solution classique de Debye ($\varepsilon'_s = 0$. $\omega\tau = 1$).

De plus, en prenant la différentielle totale de l'expression (11) et en y faisant figurer la température T_2 solution de (11) elle-même, on trouve :

$$\frac{d\omega}{dT_2} = \frac{U}{kT_2^2} - \frac{\varepsilon'_s k T_2 (1 + \omega^2 \tau^2)^2}{2aU\omega\tau^2} > 0 \qquad (12)$$

expression positive si l'on suppose comme précédemment $\varepsilon'_s < 0$.

Donc la température T_2 du maximum de ε'' croît avec la fréquence comme dans le cas de la solution de Debye.

Eliminant enfin $\omega\tau$ entre (3) et (11) nous trouvons l'expression de la valeur du maximum de ε'' en fonction de la température que nous notons ε''_m. Le calcul est simple et donne :

$$\varepsilon''_m = \frac{1}{2U}\sqrt{a^2U^2 - \varepsilon'^2_s k^2 T_2^4}. \qquad (13)$$

On retrouve encore le cas particulier de Debye ($\varepsilon'_s = 0$) :

$$\varepsilon''_m = \frac{1}{2}(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty).$$

De plus, nous tenons compte du fait expérimental souvent constaté que l'intensité de ε''_m varie avec la fréquence (ou avec T_2 ce qui est équivalent d'après (11)).

Nous pouvons prévoir à quelle fréquence ε''_m sera maximum (maximum maximorum).

$$\frac{\partial \varepsilon''_m}{\partial \omega} = 0 \qquad \text{ou} \qquad \frac{\partial \varepsilon''_m}{\partial T_2} \cdot \frac{\partial T_2}{\partial \omega} = 0$$

et d'après (12) la condition se réduit à $\frac{\partial \varepsilon''_m}{\partial T_2} = 0$ soit :

$$aU^2 - k^2T_2^3(2\varepsilon'_s + \varepsilon''_s T_2) = 0. \qquad (14)$$

Il est impossible de négliger ε''_s ici sinon (14) n'admettrait pas de racines et ε''_m serait une fonction monotone croissante de la fréquence.

Vérification expérimentale. — Nous limitant à l'intervalle de température 62 — 140° K, nous déduisons de nos mesures expérimentales les valeurs :

$$U = 0{,}115 \text{ eV} \qquad \tau_0 = 0{,}16\ 10^{-13,3} \text{ s}$$

et la loi de variation : $\varepsilon_s = \frac{960}{T + 48}$ représentant les mesures dans l'intervalle considéré avec une précision au moins égale à 5 p. 100.

Vérifications sur ε'. — 1) A partir de l'équation (9) nous pouvons calculer les différences ($\varepsilon_s - \varepsilon'_m$) et les comparer aux données expérimentales.

Le tableau ci-dessous montre un bon accord entre les deux séries de valeurs à différentes températures :

T_1	$\varepsilon_s - \varepsilon'_m$	
	Mesuré	Calculé
102° K	0,16	0,17
95° K	0,15	0,16
80° K	0,13	0,14
65°5 K	0,10	0,12

2) Nous pouvons également chercher par l'équation (7) à quelle fréquence se produira un maximum de ε' pour une température déterminée.

Prenant ainsi $T_1 = 65°5$ K, le calcul fournit :

$\nu = 5\,670$ Hz. Expérimentalement $\nu = 5\,700$ Hz.

Pour des températures supérieures, toutefois, la vérification n'est pas si bonne, étant donnée la relation exponentielle entre les deux quantités T et ν. Il faudrait alors calculer T à partir de ω dans (7), mais la résolution est très pénible. Nous avons toutefois vérifié le bon accord de la formule avec l'expérience, dans le domaine de validité de l'expression de ε_s.

Vérifications sur ε''. — 1) A partir de l'équation (13) nous pouvons calculer l'amplitude du maximum de ε'' connaissant la température à laquelle il se produit.

2) Opérant comme pour ε' nous pouvons calculer directement à par-

T_2	ε''_m	
	Mesuré	Calculé
63° K	1,80	1,92
70° K	1,63	1,67
74° K	1,50	1,53
78° K	1,27	1,41
81°5 K	1,04	1,30

T° K	Log ν	
	Mesuré	Calculé
65,5	4,2	4,5
75,5	5,5	5,7
85	6,4	6,56

tir de l'équation (11) la fréquence pour laquelle ε'' passera par un maximum à une température déterminée.

Les tableaux ci-contre montrent les résultats obtenus :

3) Nous chercherons enfin à calculer d'après (14) la température pour laquelle ε''_m a la plus grande valeur possible. Expérimentalement, on trouve une température d'environ 65° K alors que la résolution de l'équation donne 152° K. Il y a là un désaccord dû probablement à l'introduction dans le calcul des quantités ε'_s et ε''_s déterminées à partir d'une équation seulement approchée pour ε_s. Il est possible également qu'interviennent dans la mesure, des données dont nous n'avons pas tenu compte.

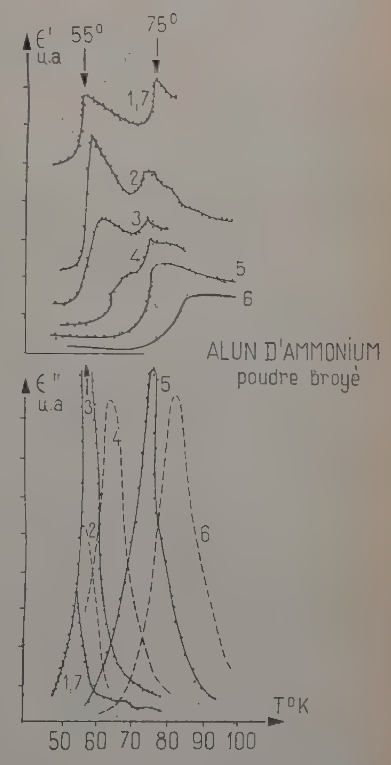


Fig. 12. — Les courbes sont graduées par le logarithme décimal de la fréquence de mesure.

ε' et ε'' sont en unités arbitraires variables suivant la fréquence de mesure.

Constante diélectrique de l'alun d'ammonium en poudre. Conclusion. — Comme nous l'avons signalé plus haut, après avoir repris et confirmé les mesures de Guillien sur l'alun fondu, nous avons étudié dans le même domaine de fréquences le corps en poudre la fusion pouvant amener des perturbations dans sa structure.

Les échantillons utilisés provenaient d'un produit Prolabo (pur RP) recristallisé, broyé au mortier et tamisé, les grains ayant des dimensions comprises entre 160 et 200 μ.

Les figures (11) et (12) résumant les mesures [41] faites sur le corps fondu et sur le corps en poudre montrent les différences enregistrées par la constante diélectrique entre ces deux états.

Aux plus basses fréquences (0,05 ; 0,1 ; 1 kHz) on voit distinctement sur les courbes de ε_1 (fig. 12) deux discontinuités vers 55° K et 75° K (± 2°) indiquant la probabilité de changements de phase à ces températures.

En fait, une anomalie de chaleur spécifique avait déjà été signalée par Shomate [61] vers 75° K (rappelée par Kapadnis [35]), tandis que l'apparition de la discontinuité de 55° K étaye l'hypothèse faite plus haut qui nous permet d'expliquer la forme anormale des courbes de ε' pour le corps fondu.

Aux fréquences plus élevées, la discontinuité de 55° K, puis celle de 75°, disparaissent graduellement. Il semble que nous puissions expliquer ceci par un raisonnement analogue à celui qui nous a servi pour le sulfate d'ammonium : déplacement progressif des bandes de Debye.

Les changements de phase que nous avons signalés doivent correspondre à une variation d'entropie relativement faible, leur température étant basse les « dipôles » de Debye sont pratiquement « gelés » (temps de relaxation grand) et on ne peut détecter une *variation* dans leur comportement en fonction de la température que si la fréquence est suffisamment basse (relaxation diélectrique au voisinage de la température considérée). A plus haute fréquence, les phénomènes de relaxation se déplacent vers les températures élevées ; la constante diélectrique à basse température tend vers une valeur limite relativement faible correspondant à la polarisation en bloc de tout le réseau où la faible influence du changement de phase n'intervient plus dans les courbes expérimentales.

Le problème reste posé de savoir d'où provient la différence des résultats suivant que le corps est fondu ou broyé en poudre. L'expérience devait être reprise sur des monocristaux, mais ne pouvant le faire actuellement par suite de difficultés expérimentales, nous avons réalisé deux autres séries de mesures à partir du même produit initial :

1) fondu, puis broyé et tamisé,
2) recristallisé et tamisé sans être broyé,

la taille des grains de poudre restant dans tous les cas comprise entre 160 et 200 μ.

Dans les deux cas, on aperçoit à très basse fréquence des anomalies vers 55° et 75° K, quoique moins marquées que précédemment. Les énergies d'activation restent du même ordre de grandeur, 0,11 à 0,12 eV. Il semble donc que les différents traitements subis n'altèrent pas l'échantillon, par contre le broyage peut donner aux grains une dimension privilégiée, d'où une orientation dans le condensateur de mesure et l'hypothèse que la transition de 75° K n'a lieu que suivant un axe cristallin. Des mesures sur un monocristal orienté devraient pouvoir confirmer ou infirmer cette hypothèse.

CHAPITRE III

Hystérésis et absorption Debye des corps ferroélectriques.

Introduction. — L'apparition de la ferroélectricité étant liée à un changement de phase (du second ordre), la plupart des propriétés physiques subiront une variation anormale à la température du point de Curie et pourront donc servir à le caractériser. La variable de choix reste évidemment la constante diélectrique, ou, ce qui revient au même, la susceptibilité.

La plupart des études faites sur les ferroélectriques l'ont été sur des monocristaux. Quelques auteurs ont pourtant signalé des mesures sur les poudres [6] [60] : La constante diélectrique ε, (ou ε') passant par un maximum au point de Curie. Le phénomène est moins marqué que sur un monocristal et la constante diélectrique mesurée beaucoup plus faible. L'essentiel du phénomène est cependant sauvegardé comme le montrent les mesures de Jaccard et al. [30] qui ont détecté la manifestation de ferroélectricité sur des produits colloïdaux de l'ordre de 200 Å (aux dimensions inférieures, le champ dépolarisant était suffisamment intense pour masquer l'effet de la polarisation spontanée).

Il nous a donc été possible d'effectuer la plupart de nos déterminations sur des poudres ; nous en avons profité pour faire les mesures de constante diélectrique en fonction de la température et de la fréquence et montrer ainsi que la polarisation spontanée :

1° Intervient sur la constante diélectrique, même mesurée aux plus hautes fréquences. L'étude a porté principalement sur le sel de Seignette où cette influence était niée par certains auteurs.

2° Occasionne une absorption diélectrique qui se traduit par un maximum de la courbe $\varepsilon'' = f(T)$. La température du maximum ne dépend pas de la fréquence, ce qui distingue ce phénomène de celui de l'absorption dipolaire Debye qui peut d'ailleurs se superposer à lui. L'étude a porté sur les phosphates et arséniates alcalins du type PO_4H_2K.

Le sel de Seignette. — Nous avons entrepris l'étude des variations de la permittivité du sel de Seignette en fonction de la température, en ondes centimétriques, afin :

a) d'étendre les mesures aux plus hautes fréquences et avoir une meilleure détermination de la « clamped dielectric constant » tout en s'affranchissant de la sujétion de la prise de contact sur les cristaux ;

b) de contrôler les prédictions de la théorie de Mason [47] qui, s'appuyant sur une détermination de structure faite par Beevers et Hughes [11], interprète l'existence de deux points de Curie, la diminution de constante diélectrique avec la fréquence et prévoit même la disparition de la variation de cette constante en fonction de la température à des fréquences de quelques centaines de mégahertz.

Une première série de mesures a été faite à 3 000 MHz sur des échantillons en poudre, par la méthode du bâtonnet, les températures des points de Curie sont marquées par des maxima nettement repérables et la variation de ε' en fonction de la température devient tout à fait ana-

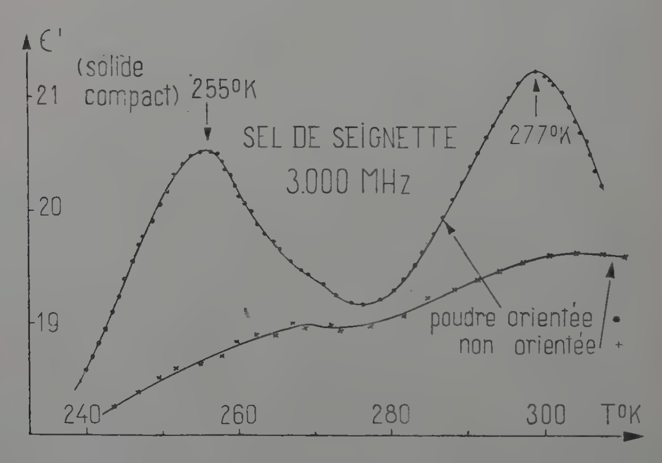


Fig. 13. — Les courbes sont graduées par le logarithme décimal de la fréquence de mesure.

logue aux courbes obtenues à des fréquences plus basses si l'on prend la précaution d'orienter tous les grains de poudre pour que le champ électrique soit parallèle à l'axe ferroélectrique. Ceci n'a été possible que pour des grains assez gros ayant approximativement la forme de cylindres de 1 à 3 mm de diamètre et 3 à 4 mm de hauteur (fig. 13) [36] [37].

La valeur de la constante diélectrique du solide compact déduite de la formule de Bottcher est de l'ordre de 20.

Le résultat précédent semblait mal s'accorder avec une mesure de Yager, rapportée par Mason ([47], p. 251), trouvant pour un monocristal à 25 000 MHz, $\varepsilon' = 8$ quelle que soit la température. Nous avons donc décidé de reprendre l'expérience en opérant également à 25 000 MHz sur 3 monocristaux d'épaisseurs différentes par la méthode du guide court-circuité [39]. Les résultats ont confirmé nos premières mesures

faites sur les poudres à 3 000 MHz, et la figure 14 donne la courbe $\varepsilon' = f(T)$ pour un monocristal d'épaisseur $e = 0{,}137$ mm.

La valeur moyenne est $\varepsilon' = 12{,}5$ notablement supérieure à celle indiquée par Yager ; en outre, l'influence des points de Curie est nettement visible sur la courbe.

Ajoutons que nous avons déterminé une valeur de $\varepsilon' = 4{,}85$ ($\varepsilon'' < 0{,}01$) à 25 000 MHz à la température de 77° K.

Il semble donc acquis, que même aux plus hautes fréquences centimétriques et contrairement aux résultats de Yager, la polarisation spontanée du sel de Seignette se manifeste par une modification sensible de la constante diélectrique. Ce résultat ne contredit pas nécessairement la

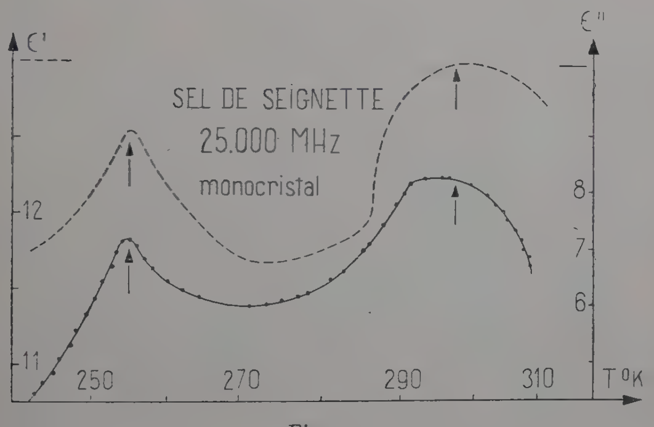


Fig. 14.

théorie de Mason, mais il doit en être tenu compte pour modifier certaines données admises par celui-ci qui conduisent à la prédiction d'une relaxation des dipôles responsables de la ferroélectricité à une fréquence de $5 . 10^8$ Hz.

Nos résultats ont été confirmés depuis par Akao et Sasaki [1] qui, mesurant la constante diélectrique complexe du sel de Seignette à différentes fréquences, trouvent également les deux maxima de ε', et, en outre une bande de Debye vers 3 000 MHz.

Les phosphates et arséniates alcalins. — Les premières investigations remontent à 1935 où Busch et Scherrer [15] mesurant la constante diélectrique statique du phosphate de potassium découvrirent un point de Curie à basse température pour ce corps. Des études diélectriques plus complètes étaient ensuite publiées par Busch [13] puis par Busch et Ganz [14], Lion [46], Baumgartner [9] (mesures en basse fré-

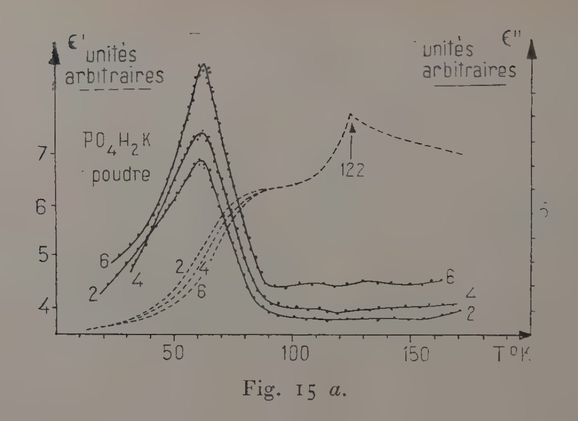


Fig. 15 *a*.

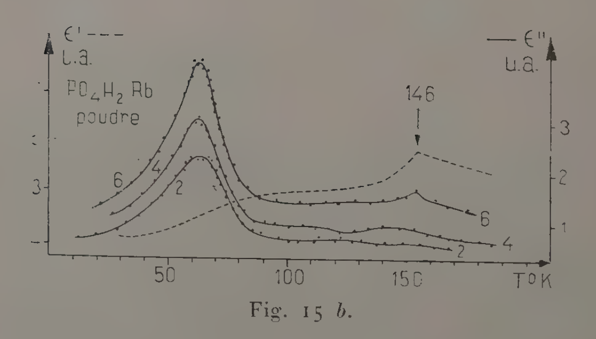


Fig. 15 *b*.

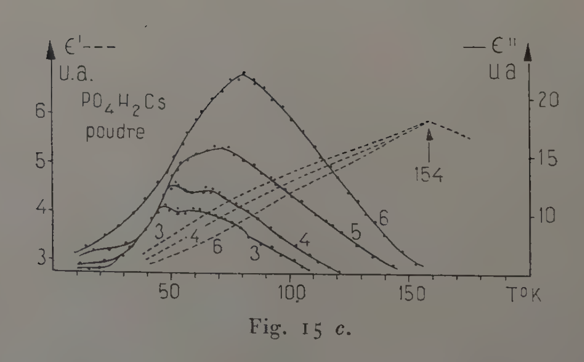


Fig. 15 *c*.

Fig. 15. — Les courbes sont graduées par le logarithme décimal de la fréquence de mesure.

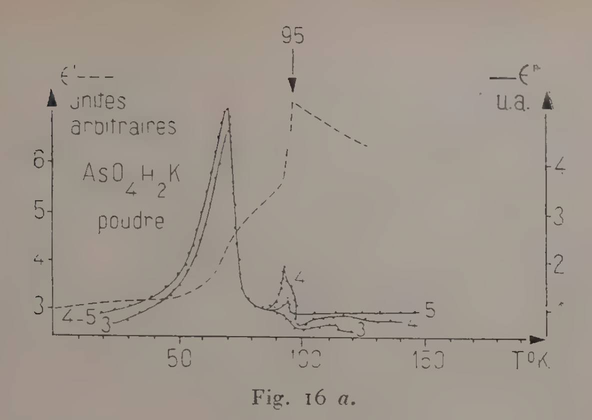


Fig. 16 *a*.

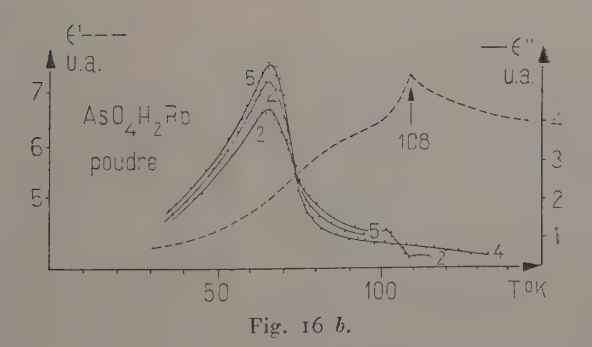


Fig. 16 *b*.

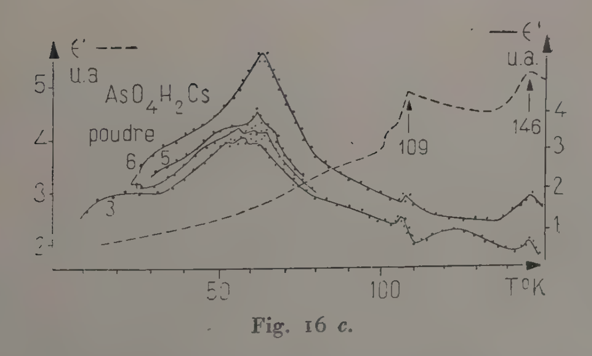


Fig. 16 *c*.

Fig. 16. — Les courbes sont graduées par le logarithme décimal de la fréquence de mesure.

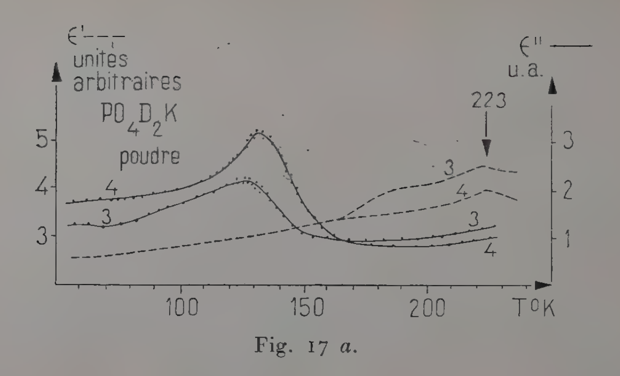


Fig. 17 *a*.

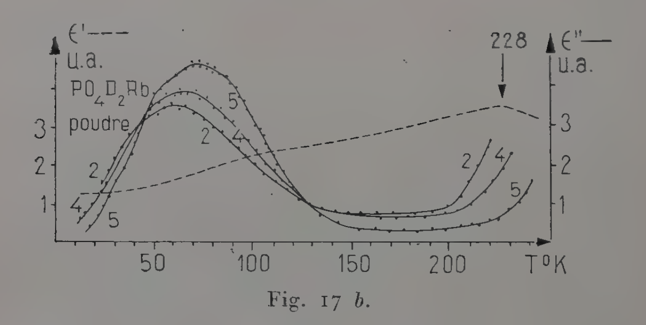


Fig. 17 *b*.

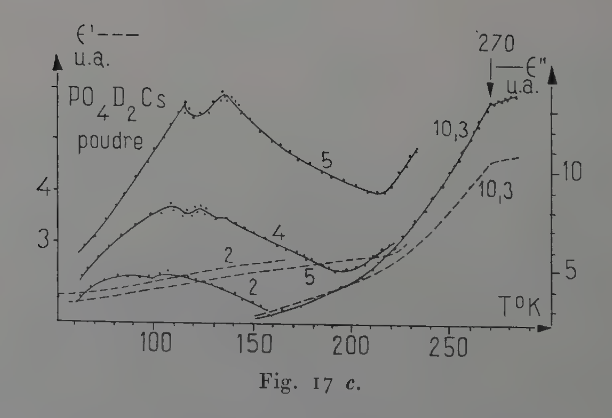


Fig. 17 *c*.

Fig. 17. — Les courbes sont graduées par le logarithme décimal de la fréquence de mesure.

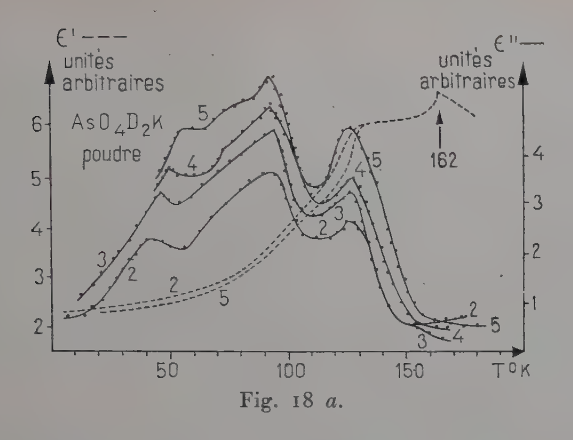


Fig. 18 *a*.

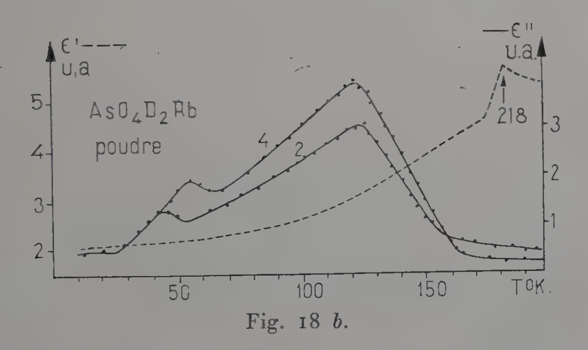


Fig. 18 *b*.

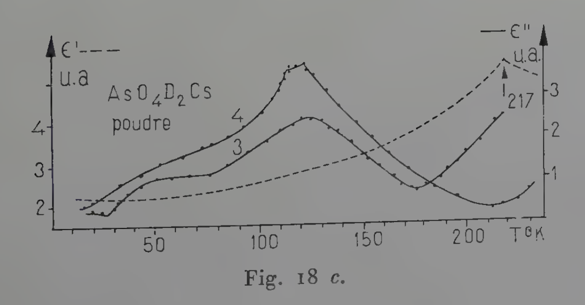


Fig. 18 *c*.

Fig. 18. — Les courbes sont graduées par le logarithme décimal de la fréquence de mesure.

quence) tandis que d'autres auteurs déterminaient les anomalies de chaleur spécifique [51] ou la structure par diffraction de rayons X [18] ou de neutrons [45] [55]. S'appuyant sur certains de ces résultats, Slater [62] construisait une théorie simple expliquant le mécanisme de la transition.

Parallèlement, des recherches se poursuivaient sur les propriétés des corps isomorphes, phosphate de potassium lourd et arséniate de potassium [3] [46] tandis que relativement peu de publications paraissaient sur les composés de rubidium et du cæsium.

La plupart des mesures antérieures ayant été effectuées en très basses fréquences, nous avons cherché à voir, si, comme pour le sel de Seignette, l'apparition de la ferroélectricité se manifestait encore en ondes centimétriques par une variation importante de la constante diélectrique, même pour un produit en poudre.

Une première série de mesures à 9 500 MHz sur le phosphate de potassium, les arséniates de rubidium et de cæsium (¹), donnent des variations très marquées de la C. D. au voisinage des points de Curie [2] [38] [40], nous avons estimé qu'une étude approfondie s'imposait à diverses fréquences, en fonction de la température pour l'ensemble des composés du type PO_4H_2K ferroélectriques et de leurs substitués deutérés. Pour certains de ces corps, les points de Curie étaient d'ailleurs mal connus ou n'avaient même jamais été déterminés.

Désirant étudier plus particulièrement la phase ferroélectrique pour y mettre éventuellement en évidence des phénomènes de relaxation diélectrique, nous avons dû opérer à des températures très basses, ce qui nous a amené à l'utilisation d'hélium liquide, tout en restreignant nos mesures au seul intervalle (0,1 ; 1 000) kHz où cette technique a été mise au point [42].

Résultats expérimentaux : variation de la constante diélectrique avec la température. — Nous résumons dans les figures précédentes l'ensemble de nos résultats expérimentaux pour les douze composés étudiés. Les courbes en trait plein représentent les variations de ε'', celles en trait interrompu étant relatives à ε'. La fréquence ν de mesure est repérée sur les courbes par des chiffres $n = \log_{10} \nu$.

Discussion des résultats obtenus sur ε' : température de transition. — Températures de Curie. — Nous donnons dans le tableau ci-dessous les températures de transition observées par différents auteurs (référence bibliographique entre parenthèses) et nous-même (sans référence).

(¹) Un point de Curie à 145° K a été enregistré pour l'arséniate de cæsium, en bon accord avec un résultat de Frazer et Pepinsky [21], antérieur au nôtre [40] de quelques mois et dont nous n'avions pas encore connaissance.

L'accord est excellent pour les produits « hydrogénés », toutefois nous trouvons deux points de transition pour l'arséniate AsO_4H_2Cs. Il pourrait se faire que le point de Curie ferroélectrique soit à la température inférieure (109° K), ceci nous étant suggéré par les diagrammes que nous discuterons plus loin. Dans les produits deutérés, l'accord est également bon pour les arséniates, par contre nous trouvons pour PO_4D_2K une température de 10° supérieure à celle indiquée par les autres auteurs. Nous attribuons ce désaccord à une substitution plus complète du deutérium dans notre produit, ce qui augmente la température du point de transition.

Nous proposons enfin les valeurs respectives de 228° et 270° K pour températures de Curie des phosphates lourds de rubidium et de cæsium.

Températures de transition en degrés K.

M =	K	Rb	Cs
PO_4H_2M	121,97 [63] 123 [4] 122 [46] 122	147,1 [48] [63] 144 [60] 146	158 [60] 154
AsO_4H_2M	95,57 [63] 97 [4] 95 [46] 95	109,9 [63] 108	147 [40] 143,3 [21] 109 146
PO_4D_2M	213 [4] [48] [30] 223	228	270
AsO_4D_2M	162 [63] 162	177,8 [63] 178	212,4 [63] 217

Réactions entre point de Curie et constituants du réseau. Interprétation. — La température de transition est plus haute pour les phosphates que pour les arséniates, pour un produit deutéré que pour un produit « hydrogéné » et croît dans une même famille avec le rayon ionique de l'alcalin, les points de transition extrêmes étant ainsi fournis par AsO_4H_2K et PO_4D_2Cs.

En portant sur un diagramme les températures de Curie en fonction du rayon ionique de l'alcalin, ou de sa masse atomique on voit que le déplacement des températures de transition s'effectue avec régularité pour une substitution quelconque à l'intérieur d'une famille donnée. Ce critère étendu au cas de l'arséniate AsO_4H_2Cs donne la température

de 109° comme la plus probable pour le point de Curie ferroélectrique.

Nous pensons pouvoir expliquer phénoménologiquement ces résultats par les considérations suivantes :

Tous les phosphates et arséniates ferroélectriques appartiennent au système quadratique à la température ambiante ; ils deviennent orthorhombiques au-dessous de la transition. L'axe cristallographique c ne change pas mais l'orientation des deux autres axes varie au cours de cette transformation [18].

Les distances O. H. ... O correspondant à la liaison hydrogène sont pour le phosphate de potassium de 2,44 Å dans le système quadratique et de 2,51 Å dans le système orthorhombique. Elles varient peu quand on remplace K par Rb ou Cs. Il y correspond donc pour ces deux composés, un encombrement plus grand dans le réseau (rayons ioniques : K = 1,33 Å, Rb = 1,48 Å, Cs = 1,69 Å) et les distances interioniques diminuent ; l'énergie d'interaction est plus forte. Pour annuler complètement l'ordre existant dans la phase ferroélectrique, il faudra fournir une énergie kT_0 (T_0 étant la température de transition) d'autant plus grande que l'encombrement du réseau sera plus important. Donc, la température de transition augmentera avec les rayons ioniques des cations.

Le réseau des arséniates est plus lâche que celui des phosphates : (liaison hydrogène de 2,54 Å contre 2,51 Å expliquant en particulier la déshydratation plus facile des arséniates). Aux distances interioniques plus grandes correspondent une énergie d'interaction kT_0 plus faible, donc aussi une température T_0 de transition plus basse pour un arséniate que pour un phosphate du même alcalin.

Le fait de remplacer H par D diminue la longueur des liaisons hydrogène, cette diminution étant plus sensible d'environ 20 p. 100 pour les phosphates que pour les arséniates. Ceci explique par un raisonnement analogue au précédent, l'élévation de la température de transition pour les composés deutérés, plus marquée dans les phosphates.

Discussion des résultats obtenus sur ε'' : absorption dipolaire et absorption par hystérésis. — CLASSIFICATION DES RÉSULTATS. — Tous les composés étudiés présentent dans la phase ferroélectrique, une absorption variant fortement avec la température. Trois cas principaux se présentent :

1) La courbe $\varepsilon'' = f(T)$ passe par un maximum large à une certaine température, fonction croissante de la fréquence, rappelant une courbe de Debye : c'est le cas en particulier de PO_4D_2Rb.

2) La courbe $\varepsilon'' = f(T)$ passe par un maximum étroit à une certaine température, la position de la courbe ne dépend pas de la fréquence, mais son amplitude augmente avec celle-ci, c'est le cas le plus général : PO_4H_2K, PO_4H_2Rb, AsO_4H_2K, AsO_4H_2Rb.

3) La courbe $\varepsilon'' = f(T)$ présente un ou plusieurs maxima. Un changement de fréquence occasionne un déplacement de ces maxima et surtout une déformation générale de la courbe. C'est le cas typique observé pour le phosphate de cæsium.

Ces phénomènes paraissent propres à l'état ferroélectrique. Nous pensons que l'explication doit en être recherchée dans l'hypothèse de deux mécanismes distincts.

1) Pertes par absorption dipolaire Debye (la position du maximum varie avec la fréquence, son amplitude en est relativement indépendante).
2) Pertes par hystérésis (la position du maximum est indépendante de la fréquence, son amplitude peut en dépendre).
La complexité des courbes expérimentales observées résulte à une température et une fréquence données de la prédominance de l'un ou l'autre des facteurs ; le tableau ci-après résume les températures des maxima de ε'' obtenus pour les corps étudiés :

1) Une température seule indique un maximum indépendant de la fréquence.
2) Pour les corps présentant une bande de type Debye, les températures indiquées sont suivies, entre parenthèses, de la fréquence de mesure, exprimée par son logarithme.
3) Un astérisque indique que la courbe se déforme avec la fréquence et que le résultat donné peut n'être qu'approximatif.

Température des maxima de ε'' en degrés K
(précision ± 2° K).

M =	K	Rb	Cs
PO_4H_2M	63°	58°	45° * (2) 55° * (3) 67° * (4) 79° * (5)
AsO_4H_2M	70°	66°	61°
PO_4D_2M	128°	61° (2) 69° (4) 73° (5)	122° * (4) 135° * (5) 159° * (6)
ASO_4H_2M	130° et 95° 45° (2) 49° (3) 53° (4)	120° 46° (2) 55° (4)	122°

Développement de l'hypothèse. — Nous allons préciser quantitativement les rôles respectifs de ces deux facteurs :

La puissance totale W absorbée par centimètre cube de substance est :

$$(15) \qquad W = \frac{\omega \varepsilon''_m E^2}{8\pi}$$

où ε''_m désigne la constante diélectrique mesurée.

Pour tenir compte des deux causes de pertes, nous posons :

$$(16) \qquad W = W_d + W_m \qquad\qquad (17) \qquad W_d = \frac{\omega \varepsilon''_d E^2}{8\pi}$$

où W_d marque l'énergie absorbée par relaxation diélectrique avec :

$$(18) \qquad \varepsilon''_d = \frac{a\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \qquad (a = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty).$$

De même :

$$(19) \qquad W_h = k_1 S \frac{\omega}{2\pi} N$$

marque l'énergie perdue par hystérésis, proportionnelle au nombre N de domaines par centimètre cube et à la surface S du cycle d'hystérésis. S dépend naturellement de la température et du champ de mesure E, k_1 est un coefficient de proportionnalité (analogue au coefficient η de la formule de Steinmetz) pouvant dépendre faiblement de ω.

Le principe de conservation de l'énergie nous donne :

$$(20) \qquad \frac{\omega}{8\pi} \varepsilon''_m E^2 = \frac{\omega}{8\pi} \varepsilon''_d E^2 + \frac{\omega}{2\pi} k_1 SN$$

ou :

$$(21) \qquad \varepsilon''_m = \varepsilon''_d + \varepsilon''_h$$

en posant :

$$(22) \qquad \varepsilon''_h = \frac{4k_1 NS}{E^2}.$$

La constante diélectrique imaginaire mesurée ε''_m est donc la somme de deux termes le premier ε''_d dépendant de la fréquence et de la température, le second ε''_h fonction de la température et du champ E mais pratiquement indépendant de la fréquence.

En faisant des hypothèses sur l'amplitude respective des deux facteurs ε''_h et ε''_d pour chaque corps, à chaque température et suivant la fréquence, il nous est possible d'expliquer toutes les formes de courbes obtenues. Il nous reste à montrer que ces hypothèses sont cohérentes.

Recherche du maximum de ε''_m. — Pour que ε''_m soit maximal il suffit que la dérivée par rapport à la température, $\partial\varepsilon''_m/\partial T$ soit nulle, donc que :

$$\frac{4k_1N}{E^2}\frac{dS}{dT} + a\omega\frac{1-\omega^2\tau^2}{(1+\omega^2\tau^2)^2}\frac{d\tau}{dT} = 0 \tag{23}$$

(nous faisons ici $a =$ Cte comme dans la théorie de Debye habituelle).

La solution de cette équation nécessite évidemment la connaissance de la fonction S(T). Dans le cas particulier de PO_4H_2K nous l'avons déduite des mesures de Busch et Ganz [14], elle passe par un maximum aigu vers 60° K (fig. 19). Sa forme s'explique d'ailleurs parfaitement : en dessus du point de Curie la polarisation spontanée croit lentement

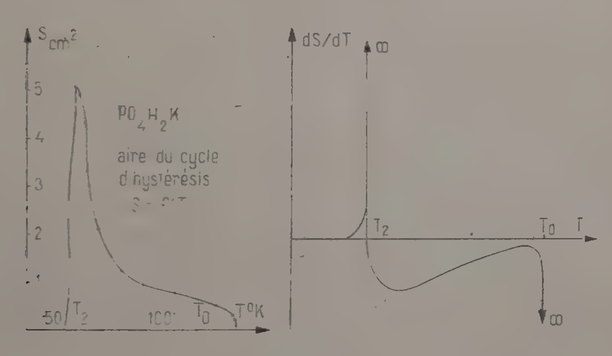


Fig. 19.

jusque vers 90° K, d'où une augmentation concomitante des pertes par hystérésis ; au-dessous de 60° K, par contre, il y a augmentation rapide du champ coercitif [5], d'où diminution probable des pertes par hystérésis pour toutes les mesures faites à champ constant.

Connaissant donc expérimentalement S(T) d'où $\frac{dS}{dT}$, nous pouvons résoudre graphiquement l'équation 23 dans chaque cas particulier.

Posant $\tau = \tau_0 e^{U/kT}$, vient :

$$\frac{dS}{dT} = \frac{E^2}{4k_1N}\frac{a\omega U\tau}{kT^2}\frac{1-\omega^2\tau^2}{(1+\omega^2\tau^2)^2} = f(T). \tag{24}$$

1) Si l'on a $\omega\tau < 1$ dans l'intervalle de température où existe S(T), $f(T)$ est positif et l'équation (24) est vérifiée pour une température T_2 pratiquement confondue avec celle du maximum de S(T). Nous aurons donc également un maximum de ε'' à la température T_2 quelle que soit la fréquence de mesure. C'est le cas effectivement trouvé pour le phosphate de potassium avec $T_2 = 62°$ K.

2) Pour d'autres composés une relaxation diélectrique ($\omega\tau = 1$) peut intervenir dans l'intervalle de température où existe S(T). Supposant une variation de l'aire du cycle d'hystérésis S(T) analogue à celle de PO_4H_2K, la courbe expérimentale $\varepsilon''(T)$ obtenue proviendra de la superposition de deux courbes, l'une ε''_d relative au phénomène de Debye, l'autre ε''_h déduite de S(T) (fig. 20) ; elle présentera donc en général un ou plusieurs maxima se *déformant* avec la fréquence. C'est probablement le cas rencontré dans le phosphate de cæsium.

3) Nous pouvons également rencontrer le cas où $\omega\tau$ est supérieur à l'unité dans le domaine de températures où existe S(T). A une fréquence

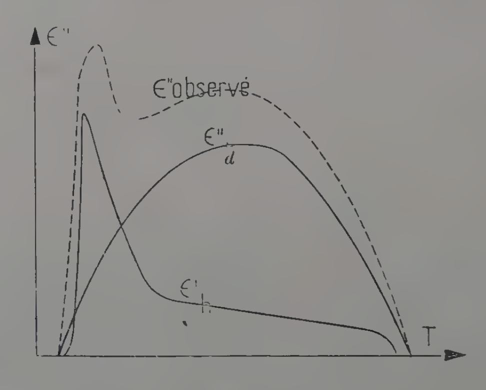


Fig. 20.

donnée ceci se traduira par un maximum de Debye à très basse température pouvant donner naissance à des courbes expérimentales présentant deux maxima distincts : celui de basse température se déplaçant avec la fréquence, l'autre restant fixe. De tels aspects sont effectivement observés pour AsO_4H_2Cs, AsO_4D_2K et AsO_4D_2Rb.

4) Enfin l'hystérésis peut avoir une incidence négligeable sur l'ensemble des pertes (champ de mesure faible, champ coercitif élevé, faible polarisation spontanée) et nous observerons des courbes de Debye habituelles.

Energie d'activation dans une phase ferroélectrique. — Il est évident que la détermination ne pourra être faite que dans les cas où les courbes se déplacent avec la fréquence. Nous avons ainsi obtenu : 0,26 eV pour PO_4D_2Cs, 0,20 eV pour PO_4D_2Rb, 0,10 eV pour PO_4H_2Cs.

Les valeurs relativement grandes trouvées sembleraient indiquer qu'il y a identité entre les dipoles ferroélectriques (dont l'orientation commune crée la polarisation spontanée) et les dipoles de Debye (dont le

« retournement » gêné sous l'influence du champ électrique est à l'origine de l'absorption de relaxation). Dans cette hypothèse et chaque fois que le phénomène de Debye peut être mis en évidence dans un corps ferroélectrique, la mesure de U donnerait indirectement une indication sur cette ferroélectricité (cf. résultat précédent sur le sulfate d'ammonium).

Confirmation de l'hypothèse pour un ferroélectrique faible. — Nous avons vérifié l'hypothèse précédente en faisant des mesures d'absorption sur le sulfate double de guanidine et d'aluminium (G. A. S. H.).

Ce sel dont la ferroélectricité a été découverte récemment par Merz et Remeika [52] a une polarisation spontanée faible et un champ coer-

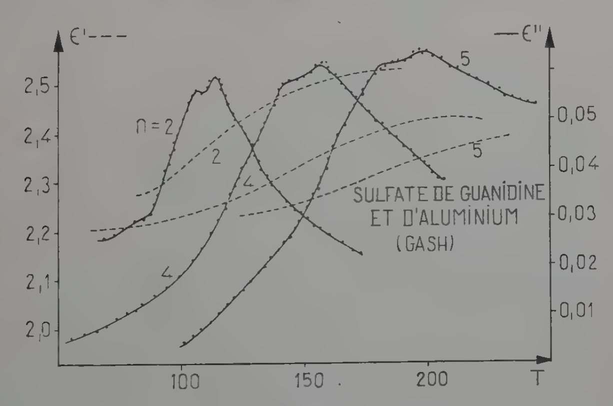


Fig. 21. — Les courbes sont graduées par le logarithme décimal de la fréquence de mesure.

citif élevé qui laissaient présumer une faible contribution de pertes par hystérésis dans une mesure de constante diélectrique. En fait, les courbes expérimentales présentent des maxima légèrement dentelés se déplaçant (fig. 21) sensiblement avec la fréquence, indice d'un phénomène de Debye prépondérant. Elles rappellent celles obtenues pour PO_4D_2Cs, l'énergie d'activation étant toutefois ici supérieure : $U = 0,16$ eV.

Note sur les phénomènes d'hystérésis subis par un corps ferroélectrique en poudre. — Nous avons supposé dans les pages précédentes que le champ électrique de mesure était suffisamment intense pour faire décrire des cycles d'hystérésis aux substances étudiées : en fait, les valeurs utilisées n'ont pas dépassé 500 V/cm, restant inférieures aux champs coercitifs d'un certain nombre d'entre elles à l'état

de monocristaux. Ces résultats ne sont pas contradictoires et peuvent s'expliquer de la manière suivante :

Il est admis que la courbe d'hystérésis d'un cristal donné affecte d'autant plus une forme « carrée » qu'il y a moins de domaines dans le cristal. Dans le cas théorique d'un cristal monodomaine, il y a inversion brutale du sens de la polarisation pour un champ égal au champ coercitif.

Dans le cas réel d'un monocristal quelconque, la présence de plusieurs domaines facilite le retournement de la polarité du cristal sous un champ inverse, d'où diminution du champ coercitif [16].

La polarisation spontanée totale en l'absence de champ dépend évidemment de la répartition des domaines, à volume de cristal égal elle sera plus faible que dans le cas précédent. Dans le cas d'une poudre, ces différences vont encore s'accentuer : d'une part, les domaines sont beaucoup plus nombreux par unité de volume, d'autre part, fait nouveau, la polarisation de chaque domaine, colinéaire à l'axe ferroélectrique, n'est plus nécessairement colinéaire au champ.

Il est probable que dans ces conditions, le « champ coercitif microscopique » nécessaire pour retourner un domaine dans un grain de poudre devienne très faible étant donné l'interaction entre les différents domaines et le champ dépolarisant qui en résulte.

Par contre, le champ de mesure effectif, que nous appellerons champ microscopique, vaut $E \cos \Phi$, Φ étant l'angle des directions du champ et de l'axe ferroélectrique dans le grain considéré.

Comme toutes les orientations ont une probabilité égale, nous observerons un phénomène d'hystérésis, même pour des champs appliqués (champ macroscopique) assez faibles, puisqu'ils agiront au moins sur ceux des grains pour lesquels Φ est voisin de zéro.

A mesure que E augmente, d'autres grains à Φ plus élevé participent au cycle d'hystérésis ; le phénomène de saturation ne peut être atteint qu'asymptotiquement.

La polarisation globale spontanée du début est évidemment pratiquement nulle, la polarisabilité très faible donc aussi la constante diélectrique mesurée.

La situation pour les poudres semble assez analogue à celle qui existe dans un corps ferromagnétique, où les domaines de Weiss sont orientés au hasard par rapport à ce champ et notamment dans la poudre de fer divisée où la perméabilité μ reste également faible.

CONCLUSION

Ce travail a eu pour but de montrer l'intérêt qui pouvait s'attacher aux mesures de constantes diélectriques en fonction de la température pour des corps solides en poudre. Certes l'idéal demeure souvent de

réaliser des mesures sur des monocristaux orientés en faisant varier à la fois fréquence et température. Mais ceci ne peut se faire qu'exceptionnellement étant donnée l'énormité du travail requis.

Les mesures à fréquence fixe en fonction de la température présentent au contraire une grande simplicité de mise en œuvre, les résultats obtenus pouvant être correctement interprétés, à condition de prendre certaines précautions, notamment si l'échantillon présente un changement de phase. Inversement, ces mesures peuvent également servir à étudier la transition elle-même.

Pensant que les interprétations proposées sont valables, non seulement pour les corps étudiés pris à titre d'exemple, mais ont une portée beaucoup plus générale, nous espérons avoir apporté une contribution à l'étude des phénomènes diélectriques dans les solides, pour lesquels une théorie générale reste encore à développer.

BIBLIOGRAPHIE

[1] H. Akao et T. Sasaki. — *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 2210.
[2] Y. Allain. — D. E. S., Rennes, 1953.
[3] W. Bantle. — *Helv. Phys. Acta*, 1942, **15**, 373.
[4] W. Bantle et P. Scherrer. — *Helv. Phys. Acta*, 1941, **14**, 146.
[5] H. M. Barkla et D. M. Finlayson. — *Phil. Mag.*, 1953, **44**, 349.
[6] P. Bartschi, B. Matthias, W. Merz et P. Scherrer. — *Helv. Phys. Acta*, 1945, **18**, 240.
[7] E. Bauer. — *J. Phys. Rad.*, 1929, **10**, 345.
[8] E. Bauer. — *C. R. 2e Réunion Soc. Chim. Phys. Paris*, 1952, 272.
[9] H. Baumgartner. — *Helv. Phys. Acta*, 1950, **23**, 652.
[10] S. T. Bayley. — *Trans. Far. Soc.*, 1951, **47**, 518.
[11] C. A. Beevers et W. Hughes. — *Proc. Royal Soc.*, 1941, **177**, 251.
[12] J. Benoit. — *Ann. Télécomm.*, 1949, **4**, 27.
[13] G. Busch. — *Helv. Phys. Acta*, 1944, **17**, 509.
[14] G. Busch et E. Ganz. — *Helv. Phys. Acta*, 1942, **15**, 501.
[15] G. Busch et P. Scherrer. — *Naturwiss.*, 1935, **23**, 737.
[16] W. G. Cady. — *Piezoelectricity*, New York, 1946.
[17] L. Couture, S. Le Montagner, J. Le Bot et A. Le Traon. — *C. R. Ac. Sc.*, 1956, **242**, 1804.
[18] M. de Quervain. — *Helv. Phys. Acta*, 1944, **17**, 509.
[19] J. Errera et H. Brasseur. — *C. R. Ac. Sc.*, 1933, **197**, 480.
[20] H. Forestier et J. P. Kiehl. — *C. R. Ac. Sc.*, 1950, **230**, 2289.
[21] B. C. Frazer et R. Pepinsky. — *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1952, **27**, 14.
[22] M. Freymann. — *C. R. Ac. Sc.*, 1951, **233**, 1449.
[23] M. Freymann, M. T. Rolland et R. Freymann. — *C. R. Ac. Sc.*, 1951, **232**, 2312.
[24] R. Freymann. — *C. R. 2e Réunion Soc. Chim. Phys. Paris*, 1952, 279.
[25] R. Freymann. — *Cahiers Phys.*, 1956, **67**, 19.
[26] H. Fröhlich. — *Theory of dielectrics*, Oxford, 1950, 2e éd.
[27] H. Fröhlich. — *C. R. 2e Réunion Soc. Chim. Phys. Paris*, 1952, 272.

[28] J. H. E. Griffith et J. A. Powell. — *Proc. Phys. Soc.*, 1952, A **65**, 289.
[29] R. Guillien. — *C. R. Ac. Sc.*, 1939, **208**, 980; *Ann. Phys.*, 1942, **17**, 334.
[30] C. Jaccard, W. Kaenzig et M. Peter. — *Helv. Phys. Acta*, 1953, **26**, 521.
[31] E. Jansen. — *Avhandl Norske Videnskop*, Oslo, 1929, n° 3, 13.
[32] K. Kamiyoshi. — Comm. privée.
[33] K. Kamiyoshi et T. Miyamoto. — *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 756.
[34] K. Kamiyoshi et T. Miyamoto. — *Sci. Rep. Ritu.*, 1955, A **7**, 91.
[35] D. G. Kapadnis. — *C. R. Conférence Phys. Basses Températures*, Paris, 1955, discussion, 435.
[36] O. Kergastel. — D. E. S., Rennes, 1955.
[37] M. Kervegant. — D. E. S., Rennes, 1954.
[38] J. Le Bot, S. Le Montagner et Y. Allain. — *C. R. Ac. Sc.*, 1953, **236**, 1409.
[39] S. Le Montagner et J. Le Bot. — *Cahiers Phys.*, 1955, **60**, 6.
[40] S. Le Montagner, J. Le Bot et Y. Allain. — *C. R. Ac. Sc.*, 1952, **235**, 1199.
[41] S. Le Montagner, J. Le Bot, M. Hagene et R. Freymann. — *C. R. Conférence Phys. Basses Températures*, Paris, 1955, 432.
[42] S. Le Montagner, J. Le Bot, M. Hagene, F. Lasbleis et M. Le Page. — *C. R. Ac. Sc.*, 1956, **242**, 475.
[43] S. Le Montagner, J. Le Bot, A. Le Traon et F. Lasbleis. — *Arch. Sc.*, Genève, 1956, **9**, 16.
[44] S. Le Montagner et A. Le Traon. — *C. R. Ac. Sc.*, 1956, **243**, 1034.
[45] H. A. Lévy et S. W. Peterson. — *Phys. Rev.*, 1954, **93**, 1120.
[46] R. Lion. — *Ann. Phys.*, 1942, **17**, 324.
[47] W. P. Mason. — *Piezoelectrics crystals*, New York, 1950.
[48] B. Matthias, W. Merz et P. Scherrer. — *Helv. Phys. Acta*, 1945, **18**, 240.
[49] B. Matthias, W. Merz et P. Scherrer. — *Helv. Phys. Acta*, 1947, **20**, 274.
[50] B. Matthias et J. P. Remeika. — *Phys. Rev.*, 1956, **103**, 262.
[51] J. Mendelsson et K. Mendelsson. — *Nature*, 1939, **144**, 595.
[52] W. Merz, J. P. Remeika, A. Holden et B. Matthias. — *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1955, **30**, 26.
[53] T. Nagamiya. — *C. R. 2e Réunion Chimie Phys.*, Paris, 1952, 251.
[54] R. A. Paris et B. Cochet-Muchy. — *C. R. 2e Réunion Chimie Phys.*, Paris, 1952, 259.
[55] R. S. Pease et G. E. Beacon. — *Nature*, 1954, **173**, 443.
[56] C. S. E. Philips. — *J. Phys.*, 1952, **13**, 216.
[57] J. Powell. — *Thèse Oxford*, 1951.
[58] T. Puech. — *Bull. Intern. Acad. Polon.*, 1936, A, 108.
[59] S. Roberts et A. von Hippel. — *J. Appl. Phys.*, 1946, **17**, 610.
[60] F. Seidl. — *Tsch. Miner. und Petrog. Mitt.*, 1950, **1**, 432.
[61] C. H. Shomate. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1945, **67**, 1096.
[62] J. C. Slater. — *J. Chem. Phys.*, 1941, **9**, 16.
[63] C. C. Stephenson, J. L. Corbella et L. A. Russel. — *Journ. of Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1110.

Imprimé avec les *Annales de Physique*. *Le Gérant* : G. Masson.

Dépôt légal : 1960, 1er trimestre, n° d'ordre 3380, Masson et Cie, éditeurs, Paris
Printed in France. Imprimerie Barnéoud S. A. (31.0566), Laval, n° 4056. — 4-1960.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU ZINC, DU GALLIUM, DU GERMANIUM ET D'ALLIAGES DE CUIVRE PAR SPECTROGRAPHIE X [1]

Par Annie LUCASSON

INTRODUCTION

A la suite des travaux de Moseley (1913), la spectroscopie des rayons X apparut comme une des méthodes les plus fécondes pour explorer la structure électronique des atomes. Les premières études de spectroscopie X contribuèrent au même titre que les travaux de spectroscopie optique à vérifier les idées de Bohr sur le mécanisme des émissions. Quant aux discontinuités d'absorption X, elles se produisent lors d'ionisations profondes d'atomes sous l'action d'un rayonnement X de fréquence suffisamment grande Les raies d'émission résultent des transitions qui ramènent ces états ionisés instables à des états d'ionisation ou d'excitation plus stables.

Plus tard, vers 1930, la mécanique ondulatoire appliquée à l'état solide conduisit Sommerfeld, Bloch, Brillouin, à élaborer la théorie des « bandes ». La spectrographie des rayons X en fournit une illustration directe. C'est ainsi que, dans le domaine des rayons X mous, l'existence des bandes d'émission X d'éléments présents dans des corps solides, a montré qu'il existe, conformément à la théorie, une distribution continue d'états occupés par les électrons de valence. Pour les métaux, ces états occupés sont suivis dans l'échelle des energies croissantes, par un continuum d états permis inoccupés. Ceci explique leur conductibilité électrique. Les discontinuités d'absorption X sont une

[1] Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences physiques et soutenue le 18 janvier 1960 devant la Commission d'examen.

illustration directe — sinon une représentation rigoureuse — de ces discontinuités d'occupation des états permis. Ainsi, les spectres d'émission ou d'aborption X donnent une image frappante de la structure des bandes électroniques dans les solides. Ils apparurent comme un moyen d'étude d'autant plus précieux que, dans ce domaine, les théoriciens se heurtent très rapidement à de nombreuses difficultés dès qu'ils essayent de calculer de façon précise la forme de ces bandes d'énergie.

Dans le cas des métaux le calcul de la forme des bandes n'a été tenté que dans quelques cas particuliers : béryllium, magnésium, alcalins, cuivre, nickel, tungstène et encore au prix d'approximations et d'hypothèses qui ne sont, peut-être pas toutes justifiées. Citons :

— les calculs de Krutter (51), de Slater, de Tibbs (87) et de Howarth (42) pour le cuivre par la méthode cellulaire ;
— les calculs de Krutter (51) par la méthode cellulaire, de Fletcher et de Wohlfarth (30), de Koster (49) et de Smit (83) par la méthode du « tight binding » pour le nickel.

Dans le cas des alliages, l'étude théorique est peut-être plus délicate encore et les travaux sont peu nombreux. Friedel (31) a traité le cas des alliages très dilués, il a calculé les modifications de la position des bandes occupées et de leurs limites par rapport au métal pur en faisant un certain nombre d'approximations. Récemment, Borovskii (11) a calculé l'influence d'une très petite concentration d'atomes étrangers sur les spectres d'émission X d'un métal de transition.

La spectroscopie X apparaît donc, en principe comme un des rares moyens d'investigation expérimentale qui puissent apporter des précisions sur la connaissance des structures de bande dans l'état solide. Mais, si d'autre part, on veut se cantonner dans l'étude expérimentale, on s'aperçoit que l'interprétation des résultats obtenus par spectrographie n'est pas toujours facile. En ce qui concerne le dépouillement des spectres les origines des difficultés peuvent être classées en quatre catégories :

— Les probabilités de transition sont très mal connues.
— Les contributions des niveaux internes ne peuvent être négligés ainsi que
— Les phénomènes secondaires, également mal connus, et
— La contribution instrumentale du spectrographe difficile à évaluer.

L'*intensité rayonnée* au cours d'une transition entre la bande extérieure et un niveau final interne peut être écrite sous une forme simplifiée :

$$I(E) \propto P(E)\,N(E) \qquad \text{pour } E \leqslant E_M.$$

La fonction I(E) de l'intensité du rayonnement X émis par un solide lors de transitions électroniques, en fonction de l'énergie de E est le

produit d'une probabilité P(E) par la fonction N(E) donnant la densité des états pour les énergies occupées de la bande. On peut difficilement en déduire N(E) car on ne possède que peu d'informations sur la fonction P(E), dans les solides. Il est cependant possible de faire quelques approximations : pour les petites valeurs de l'énergie (électrons du bas de la bande), les électrons seront considérés comme libres, ce qui permettra d'évaluer P(E). La distribution des intensités observées dépendra alors de la symétrie du niveau interne. D'autre part, l'application des règles de sélection atomique permet dans N(E) de séparer les composantes à caractère *s*, *p* ou *d*. Ainsi la mesure de l'intensité d'une bande L_{II} ou L_{III} montrera la variation des densités partielles :

$$N_s(E) + N_d(E).$$

La même difficulté se rencontre en spectrographie d'absorption. Les mesures conduisent à comparer l'intensité X incidente I_0 à l'intensité I transmise par une couche absorbante d'épaisseur x. Le coefficient d'absorption linéaire est :

$$\mu = \frac{1}{x} \log_n \left(\frac{I_0}{I}\right).$$

On peut montrer que $\mu(E)$ est proportionnel au produit P(E) N(E) pour $E \geqslant E_M$. N(E) représente ici la densité des états inoccupés.

Les *niveaux internes* du fait de leur durée de vie finie ont une largeur qui n'est pas nulle. On représente en général, leur contribution par une fonction de Lorentz.

Les *courbes expérimentales* sont souvent élargies ou modifiées par effet Auger ou par la présence de satellites. La plus grande partie de ces raies satellites provient elle-même d'ionisations multiples liées à l'effet Auger. D'autres difficultés proviennent du fait que le spectre observé n'est pas celui de l'atome neutre, mais de l'atome dont le nuage est fortement perturbé par le « trou » électronique présent dans un niveau profond. Les électrons de conductibilité ont tendance à faire écran à la charge qui apparaît ainsi et il en résulterait une modification de la configuration électronique. On expliquait ainsi (Friedel, 1954 (31)) les différences entre les énergies d'ionisation X observées et les énergies déduites des tables fondées sur la spectrographie optique. Plusieurs modèles, pour la configuration électronique de l'atome ionisé en couche profonde ont été proposés par Friedel. La transition X a lieu dans cet atome ionisé qui doit, en fait, être considéré comme un atome d'impureté. Récemment, Parratt (68) a repris ces idées ; la présence des niveaux excités expliquerait certaines particularités des spectres de rayons X.

Du point de vue expérimental, *le dépouillement des spectres* est souvent une opération délicate. En effet, le spectrographe ne donne pas directement l'intensité I(E) ou le coefficient $\mu(E)$. Il introduit une dis-

torsion souvent appelée effet instrumental qui est importante mais difficile à connaître exactement.

Cette énumération rapide donne une idée des difficultés que l'on rencontre dans l'interprétation des spectres de rayons X. Il convient de remarquer que l'effet instrumental est sans doute une cause importante d'incertitude. Quant à l'effet d'écran rapporté par Friedel, il serait certainement trop pessimiste de n'y voir qu'une difficulté supplémentaire dans le travail de spectroscopie X. C'est aussi une donnée qui lui est fournie. Ceci montre que le désaccord éventuel entre les résultats de spectrographie X et ceux donnés par d'autres techniques (spectrographie optique...) devrait nous amener à une compréhension meilleure des mécanismes mis en jeu et de la physique de l'état solide. C'est pourquoi il est toujours intéressant d'amasser des résultats expérimentaux, fussent-ils, pour le moment, difficiles à interpréter de façon complète.

Ce travail de spectroscopie X comporte deux études différentes :

La première concerne la structure électronique de corps purs : zinc, gallium, germanium qui se succèdent dans la classification périodique. L'étude des spectres X de ces éléments dans la région L devrait permettre d'améliorer nos connaissances de leur structure électronique.

Les spectres d'émission $L\alpha$ et $L\beta$ du zinc, du gallium et du germanium avaient été étudiés par Gwinner (37) avec un spectrographe légèrement moins dispersif que celui dont nous pouvions disposer. Nous avons donc repris leur étude.

De plus, il est intéressant de rechercher s'il existe des raies dues à des transitions de la partie de la bande de valence à caractère *s* vers des niveaux L_{III} ou L_{II}. Pour les éléments de numéro atomique supérieur, ce sont les raies $L\beta_6$ qui sont émises lors de transitions électroniques de N_I vers L_{III} ($4s \rightarrow 2p\ 3/2$) et $L\gamma_5$ lors de transitions électroniques de N_I vers L_I ($4s \rightarrow 2p\ 1/2$).

Enfin, l'étude des discontinuités d'absorption L_{III} et L_{II} de ces solides doit renseigner sur la structure et l'énergie de la première bande inoccupée ($4s$, p). Les spectres d'absorption L du gallium et du germanium n'étaient pas connus. Nous les avons donc recherchés, observés et mesurés.

La seconde partie de ce travail a consisté en une étude d'alliages par spectrographie X d'émission et d'absorption. On sait que les électrons d du cuivre jouent un rôle particulier dans les propriétés physiques (et chimiques) de ce métal. Il a paru intéressant d'observer quelles étaient les modifications de forme et d'énergie de la bande $3d$ quand le cuivre passe de l'état pur à l'état d'alliage. Pour ce faire, nous avons étudié les modifications de forme et d'énergie de la bande d'émission $L\alpha$ du cuivre dans les alliages suivants : cuivre-aluminium, cuivre-nickel, cuivre-zinc.

D'autre part, d'après Friedel (31) l'énergie qui correspond à la dis

continuité d'absorption d'un métal en solution solide doit varier comme l'énergie de dissolution de ce métal avec la concentration. Il était intéressant d'obtenir des données expérimentales qui permettent d'invalider ou de soutenir ce point de vue. Pour cela, nous avons essayé de réunir quelques résultats spectroscopiques concernant des alliages divers, non seulement en solution solide, mais sous formes différentes :

solutions solides : CuNi, CuZn α, CuZn ε,
états métastables : CuAl 4 p. 100 trempé,
alliages à structures diverses : CuZn β, γ, $CuAl_2$.

Quelques difficultés expérimentales qui n'ont pas toujours pu être surmontées nous ont amenés à effectuer une étude complémentaire de l'absorption K des alliages correspondants. Le cuivre a été choisi, comme métal de base pour l'élaboration des alliages parce qu'il est bien connu dans notre laboratoire pour y avoir été l'objet de plusieurs travaux (9) (21) (23).

CHAPITRE PREMIER

Obtention des spectres de rayons X.

Spectrographes. — Les longueurs d'onde du maximum des raies d'émission Lα et Lβ du cuivre, du zinc, du gallium et du germanium et celles des discontinuités d'absorption L correspondantes sont supérieures à 8 Å. Tous les rayonnements X, situés dans cette région sont des rayons X « mous », fortement absorbés par l'air. Par suite, il est nécessaire que l'enceinte du spectrographe soit vidée. Nous avons utilisé, pour cette étude, le spectrographe « Universel » sous vide (Y. Cauchois (18)). Nous l'avons employé en réflexion selon le principe de focalisation de Johann (47).

Les spectres d'absorption K du cuivre ($\lambda \simeq 1,3$ Å) peuvent être obtenus à la pression atmosphérique. Pour leurs enregistrements nous avons utilisé le spectrographe à cristal courbé par transmission dû à Y. Cauchois (17).

Dans chaque cas la dispersion sur le cercle de focalisation est donnée par la formule :

$$\Delta\lambda_{\text{Å/mm}} = \frac{\lambda(\text{Å})}{R(\text{mm})\,\mathrm{tg}\,\varphi}$$

φ est l'angle de réflexion de Bragg, R le diamètre du cercle de focalisation égal au rayon de courbure du cristal.

Ainsi, pour la discontinuité d'absorption K ($\lambda = 1377$ UX) du cuivre, avec un cristal de mica courbé selon un cylindre de rayon $R = 40$ cm

et pour une réflexion sur les plans réticulaires ($\bar{2}$ 0 1) la dispersion est de 12,4 UX/mm, soit 83,5 eV/mm.

Pour la discontinuité d'absorption L_{III} du cuivre ($\lambda = 13,261$ Å), avec un cristal courbé selon un cylindre de rayon $R = 25$ cm et pour une réflexion sur les plans réticulaires parallèles à la surface de clivage la dispersion est de $29,3 . 10^{-3}$ Å/mm soit 2,06 eV/mm. Dans ce cas la dispersion énergétique est bonne.

Dans l'un ou l'autre des spectrographes, les spectres furent enregistrés sur des surfaces sensibles planes, tangentes au cylindre de focalisation, ou normales au rayon moyen.

Les techniques d'obtention des spectres seront étudiées ultérieurement.

Préparation des écrans absorbants. — Une partie délicate de ce travail fut l'obtention d'écrans absorbants homogènes de dimension suffisante et d'épaisseur convenable, pour les métaux purs et pour les alliages.

Pour les spectres d'absorption L envisagés ici, l'épaisseur optimum de l'écran est généralement inférieure au micron ce qui le rend fragile. Si l'on veut utiliser un support, il est nécessaire qu'il soit peu absorbant : feuilles très minces de métal de faible numéro atomique (aluminium, béryllium) ou de matière plastique, qui ne doivent pas réagir chimiquement avec l'élément à étudier.

Corps purs. — Les écrans devaient être constitués par du cuivre (référence pour l'étude des alliages) du zinc, du gallium ou du germanium. Ils furent tous préparés par vaporisation sous vide. D'un élément à l'autre les différences de mode opératoire concernant la nature et la température du support sur lequel se condensent les vapeurs métalliques. Le cuivre fut condensé soit sur une feuille d'aluminium battue d'environ 1 μ d'épaisseur, soit sur sel gemme fraîchement clivé, soit sur lamelle de verre recouverte d'un film de soude. Dans ces deux derniers cas la couche métallique était détachée par immersion du dépôt dans de l'eau distillée et fixée sur un cadre de laiton destiné à supporter les écrans absorbants du spectrographe sous vide.

La température des supports où s'effectuaient les condensations n'était pas contrôlée pendent cette opération.

L'obtention des couches minces de zinc par évaporation thermique sous vide est plus difficile. Le métal possède une pression de vapeur élevée à des températures relativement basses et il est difficile de le déposer en quantité appréciable sur un support dont on ne contrôle pas la température. Cette difficulté a été surmontée, en particulier, par Tomboulian (87) en refroidissant à — 120° C la surface de condensation. Nous avons employé une technique analogue : une feuille d'alu-

minium de 1 μ d'épaisseur destinée à recevoir le dépôt métallique était fixée sur un cadre de cuivre fortement pressé contre un bloc de cuivre qui constituait le fond d'un récipient plein d'azote liquide. Le dépôt se fait alors facilement.

Deux techniques furent utilisées pour préparer les couches minces de gallium. Dans la première, la feuille d'aluminium fut remplacée sur le cadre support par une pellicule de formvar, d'une épaisseur de 0,5 μ environ. Dans la seconde le support est constitué par une feuille mince d'aluminium battu recouvert par évaporation thermique d'une couche de béryllium de 0,4 μ environ, suffisante pour empêcher la formation d'alliage aluminium-gallium.

Les écrans de germanium furent obtenus soit sur une feuille d'aluminium, sans contrôle de température, soit sur une feuille d'aluminium chauffée à une température voisine de 400° C selon une technique utilisée par Tomboulian.

Alliages de cuivre avec de l'aluminium, du zinc et du nickel. — Les épaisseurs des écrans absorbants sont très variables, selon l'alliage étudié et sa composition. C'est ainsi que, dans le cas des alliages AlCu à 4 p. 100, pour le spectre d'absorption L du cuivre, il est possible d'utiliser des écrans d'une épaisseur de 5 à 10 μ qu'il est aisé de préparer par laminage.

Au contraire, les difficultés rencontrées dans la préparation de couches suffisamment minces d'alliages CuNi et CuZn (α et β) pour l'obtention de la discontinuité L du cuivre nous ont amenés à compléter cette étude par celle du spectre d'absorption K. Dans ce domaine de longueur d'onde on peut utiliser des écrans de plus de 5 μ d'épaisseur qui sont faciles à préparer par laminage.

Les alliages CuZn en phases γ et ε qui sont fragiles, n'ont pu être laminés. Par contre, il est facile de les réduire en poudre fine. Les écrans absorbants pour l'observation du spectre K étaient, par suite, constitués par une mince couche de poudre étalée sur une bande plastique adhésive.

Les écrans d'alliages d'épaisseur inférieure ou égale au micron ont été préparés par évaporation directe sous vide de l'alliage. C'est le procédé qui semble le plus simple. Il faut, cependant, éviter une hétérogénéité de la composition de l'alliage, due aux différences des vitesses d'évaporation des constituants. Pour cela l'alliage est réduit en grains suffisamment petits que l'on chauffe très brutalement de telle sorte que l'évaporation soit presque instantanée. En opérant ainsi, différents auteurs (89) qui ont étudié, par diffraction électronique, des couches d'alliages Al_2Cu ont trouvé qu'après vieillissement, les diagrammes de diffraction correspondaient bien à un dépôt du composé défini Al_2Cu.

Pour les alliages Cu-Zn, la vitesse de vaporisation du zinc est tellement plus grande que celle du cuivre que nous n'avons pu préparer,

par cette technique, d'écrans absorbants de composition et d'épaisseur voulues. Nous nous sommes bornés à employer comme écran absorbant une feuille battue de 1 μ d'épaisseur environ d'un laiton α (80 p. 100 de cuivre), et une poudre très fine d'un laiton ε (35 p. 100 de cuivre) dont les grains avaient un diamètre inférieur à 3 μ, étalée sur une feuille d'aluminium de 2 μ d'épaisseur.

Les alliages cuivre-nickel forment une solution solide à toutes concentrations ; il est, par suite, difficile d'éviter une variation de la composition au cours de la vaporisation. Nous n'avons pu constituer que quelques dépôts dont la composition ait été ensuite vérifiée par analyse chimique par une méthode colorimétrique [1]. Elle concordait bien, à la précision du dosage près, soit quelques pour-cent, avec la composition de l'alliage initial.

Comme pour les métaux, les couches d'alliage ont été déposées sur des supports de nature différente, quelques-unes ont été détachées et fixées sur un cadre de laiton selon la technique mentionnée précédemment.

La préparation des couches évaporées destinées à servir d'écrans a toujours été accompagnée de la préparation de couches identiques déposées sur une anticathode. Ceci permettait de faire le spectre d'émission de la couche évaporée et de le comparer au spectre d'émission donné par le corps pur ou l'alliage massif.

Techniques d'obtention des spectres. — Nous avons étudié deux catégories de spectres :

— Les uns destinés à mesurer la longueur d'onde d'une raie ou d'une discontinuité d'absorption.

— Les autres destinés à mettre en évidence une modification de forme ou de position d'une bande d'émission ou d'une discontinuité d'absorption avec l'état d'alliage de l'élément considéré.

Pour les premiers, sur un même film photographique sont juxtaposés le spectre à mesurer et un spectre de référence formé de raies fines, de longueurs d'onde voisines de celle étudiée.

Pour les seconds, nous avons juxtaposé le spectre de l'alliage et le spectre d'émission du métal pur. De plus, nous avons enregistré sur les deux portions du cliché une raie servant de repère commun à chaque portion. Sa présence facilitera les réglages dans le dépouillement microphotométrique du cliché.

La comparaison entre l'absorption d'un métal pur et l'absorption de ce métal allié serait plus directe si les écrans absorbants de métal et d'alliage renfermaient, par exemple, le même nombre d'atomes de cuivre par unité de surface. Malheureusement, pour les alliages dilués

[1] L'analyse a été faite au laboratoire sous la direction de S. Tribalat.

en particulier, il n'est pas possible de respecter cette condition, surtout si l'élément allié a un numéro atomique immédiatement inférieur à celui de l'élément étudié. L'écran ainsi obtenu serait beaucoup trop épais et par conséquent trop absorbant.

Dépouillement des clichés.

Les mesures furent toutes faites sur des microphotogrammes. Les clichés furent dépouillés à l'aide de deux microphotomètres à cellule photoélectrique : l'un est un microphotomètre « Kipp » modifié pour lequel les grandissements peuvent être 7 ou 50, l'autre un microphotomètre « Challonge » modifié ; pour ce dernier le grandissement peut prendre toutes les valeurs entre 0 et 100.

Gokhale (36) a fait une étude systématique de l'influence de la largeur de la fente du microphotomètre. Il a trouvé que l'élargissement dû à la fente est négligeable si le rapport de la largeur s de la fente du microphotomètre à la largeur l_0 de la raie sur le cliché est inférieure à 0,15. La largeur de la fente placée devant la cellule fut donc toujours choisie de façon à ne pas modifier la largeur de la raie enregistrée de quantités supérieures aux erreurs de pointé.

Le but que se propose le spectroscopiste est de connaître les variations de l'intensité du rayonnement X soit $I(\lambda)$ ou les variations du coefficient d'absorption soit $\mu(\lambda)$ en fonction de la longueur d'onde λ ou de la fréquence ν.

Lorsque les spectres sont enregistrés par une technique photographique et dépouillés au microphotomètre, l'expérimentateur obtient des courbes $i_1(l)$ et $i\mu(l)$ des intensités lumineuses transmises, l étant l'abscisse d'un point du spectre sur la plaque sensible. La connaissance de $i_1(\lambda)$ et de $i\mu(\lambda)$ à partir de $i_1(l)$ et de $i\mu(\lambda)$ est, en principe, immédiate grâce aux relations d'interpolation. En pratique on peut souvent admettre que la dispersion est constante dans le domaine étudié, c'est-à-dire que Δl est proportionnel à $\Delta\lambda$. Si l'on connaît les caractéristiques de l'émulsion photographique, on peut donc envisager la construction, point par point de la courbe $I(\lambda)$ ou $\mu(\lambda)$.

Nous avons tracé la caractéristique de l'émulsion employée (film Kodak diffrax sans surcouche, sensible à l'ultra-violet). La courbe expérimentale de densité optique est linéaire pour des densités comprises entre 0,10 et 0,45. Dans ce domaine de noircissements on peut assez facilement tracer la courbe $I(\lambda)$ à partir de la courbe $i(\lambda)$.

La détermination du coefficient d'absorption $\mu(\lambda)$ est plus délicate. Le coefficient d'absorption $\mu(\lambda)$ est, en effet, donné par la formule :

$$\mu(\lambda) = \frac{1}{x} \log \frac{I_0}{I}$$

x est l'épaisseur de l'écran absorbant.

Cette détermination comporte un certain nombre d'imprécisions : d'une part les études photométriques donnent souvent lieu à des erreurs relatives importantes. Le tracé de la courbe $\mu(\lambda)$ nécessite en effet l'obtention de deux spectres, l'un sans écran absorbant et l'autre avec écran dans les mêmes conditions d'émission du rayonnement X continu. D'autre part, surtout dans le domaine des spectres L, il est très difficile de connaître, avec une précision acceptable, l'épaisseur x. Sa détermination, à partir d'une pesée, suppose la connaissance de la masse spécifique ρ dont la seule valeur possible à employer pour des couches évaporées est celle donnée par les tables de constantes pour l'élément massif. On peut aussi essayer des mesures optiques d'épaisseur ou d'autres méthodes. Elles ne donnent pas toujours des résultats satisfaisants.

Détermination des longueurs d'onde. — Dans la pratique, les mesures de longueurs d'onde du maximum des raies d'émission, des satellites et des structures d'absorption peuvent se faire directement sur microphotogrammes suivant la technique indiquée plus loin ; les noircissements ne doivent cependant pas dépasser de beaucoup le domaine des noircissements où la caractéristique est linéaire.

Les mesures de largeur de raies ont été faites sur courbes transcrites en densité (en limitant la densité du maximum à 0,45).

En pratique, il est souvent difficile de tracer les courbes $\mu(\lambda)$. Dans un travail antérieur (53) nous avons montré que la mesure de la longueur d'onde d'une discontinuité peut se faire en mesurant la longueur d'onde du point d'inflexion de la courbe $i\mu(\lambda)$ et en apportant au résultat un terme correctif $\Delta\lambda$. Dans le domaine des rayons X mous, le calcul de $\Delta\lambda$, pour les discontinuités d'absorption L du germanium, par exemple, conduit à un terme correctif inférieur aux erreurs de pointé. On peut, par suite, le négliger. Pour les spectres K, $\Delta\lambda$ atteint quelques centièmes d'U. X. Il faut en tenir compte pour effectuer une évaluation correcte de longueur d'onde. Par contre, si l'on ne désire mesurer que des déplacements — toujours relativement faibles — d'une discontinuité, on peut négliger le terme correctif car il s'élimine par différence.

L'évaluation de la largeur d'une discontinuité d'absorption ou du saut d'absorption ne peut se faire que sur courbe $\mu(\lambda)$. Il est difficile d'obtenir par la méthode précédente les coefficients d'absorption de discontinuités pour lesquelles le saut d'absorption est faible, ce qui est en général le cas pour les discontinuités L_{II} et L_{I}. Nous avons cependant pu tracer quelques courbes du produit $x\mu(\lambda)$ qui seront examinées par la suite.

Calcul des longueurs d'onde — Deux cas sont à considérer :

Détermination du déplacement d'une raie ou d'une discontinuité. — Nous avons mesuré sur microphotogramme les déplacements d'une raie ou d'une discontinuité en fonction de l'état d'alliage. Ensuite, nous avons converti les longueurs mesurées en énergie en utilisant la forme de dispersion :

$$D = \frac{\lambda}{R} \operatorname{cotg} \varphi$$

dans laquelle R est le rayon de courbure du cristal et φ l'angle de Bragg. Cette méthode n'est applicable qu'aux faibles déplacements pour lesquels on peut supposer D constant.

Détermination de la longueur d'onde d'une raie ou d'une discontinuité. — Le problème se pose de façon différente selon que l'on se trouve ou non dans la région des rayons X durs. Dans le premier cas la dispersion est constante d'un point à l'autre du cliché. Nous avons utilisé, une formule d'interpolation linéaire qui donne une bonne précision tout en étant d'un emploi simple.

Par contre, dans la région des rayons X mous, la dispersion varie rapidement d'un point à l'autre du cliché et il n'est, en général, pas possible d'employer une formule d'interpolation linéaire pour faire des mesures précises de longueur d'onde. En fait, il est souvent difficile d'encadrer la raie ou la discontinuité inconnue par des raies de référence fines et suffisamment proches. Pour des mesures précises, quand on ne dispose que de raies de référence éloignées, il faut donc utiliser la formule due à Haglund (38) déduite de la géométrie du système.

CHAPITRE II

Travaux antérieurs.

Les principaux travaux de spectrographie X pour le zinc, le gallium et le germanium que nous citerons ci-dessous ne concernent que les spectres d'absorption ou les spectres d'émission qui correspondent à des transitions entre la distribution des états extérieurs occupés de l'atome et un niveau interne ; nous laisserons les autres de côté.

Les spectres d'absorption K et les bandes d'émission $K\beta_5$, $K\beta_2$ (transition $M_{IV\,V} \rightarrow K$ et $N_{II\,III} \rightarrow K$) ont été étudiés par Beeman (6). Il utilisait un spectrographe à deux cristaux et enregistrait les spectres avec des compteurs de Geiger.

Gwinner (37) photographia les spectres d'émission L de ces éléments

et de leurs oxydes diffractés par un cristal plan et Sandström (77) le spectre d'absorption L (discontinuités L_{III} L_{II}) du zinc.

Skinner (81) donne le spectre d'émission M du zinc et Tomboulian (87) celui du germanium. Ces auteurs ont employé un réseau sous vide et une plaque photographique. Tomboulian (88) a aussi étudié les spectres d'absorption M de ces trois éléments.

Récemment, Borovikova (10) a décrit et mesuré les longueurs d'onde des raies $L\gamma_5$ et $L\beta_6$ (transition $N_I \rightarrow L_{II}$ et $N_I \rightarrow L_{III}$) pour le germanium, le zinc et le cuivre. Ils travaillent avec un cristal courbé de mica et une plaque photographique.

Pour les spectres d'absorption K on peut encore citer :

— l'étude de l'influence de l'état chimique (passage du métal à l'oxyde sur les spectres d'absorption K du gallium et du germanium) par Hulubéi (45) ;

— l'étude de l'influence de la nature physique de l'absorbant par Doran (27) et par Shiraiwa (80), de l'orientation du cristal absorbant par Hussaini (46) sur la position de la discontinuité d'absorption K ou sur les structures d'absorption.

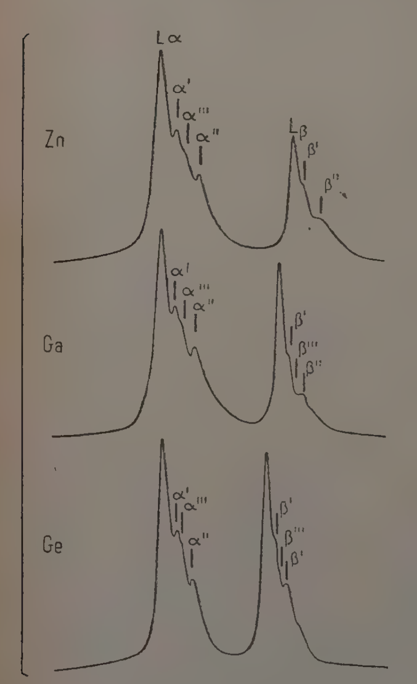


Fig. 1.

Pour le germanium et le gallium le résultat de nos mesures de longueurs d'onde des raies d'émission Lα et Lβ et des discontinuités L_{III} ont été publiés (55).

Résultats.

Spectres d'émission. — Les bandes Lα et Lβ ont des formes complexes du côté des petites longueurs d'onde par suite de la présence d'émission appelées satellites par Siegbahn (80) (fig. 1).

Pour le gallium et le germanium nous avons déterminé des longueurs d'onde du maximum des raies Lα et Lβ d'après la méthode décrite au chapitre premier en prenant pour raies de référence les raies Lα et Lβ du niobium et du molybdène en second ordre (en faisant la correction due à la variation d'indice du cristal avec la longueur d'onde (52)).

Pour le zinc, le gallium et le germanium nous avons mesuré la distance entre les satellites et la raie mère. Nous avons fait un travail analogue pour les oxydes de zinc, de gallium et de germanium. Nous avons de plus mesuré le déplacement du maximum des bandes Lα et Lβ quand on passe de l'élément pur à son oxyde.

Nous avons groupé les résultats de ces mesures dans le tableau I. Pour comparer la position des satellites quand on passe d'un élément au suivant dans la classification périodique, nous faisons figurer aussi

Tableau I

	Cu	Zn		ZnO	Ga		Ga_2O_3	Ge		GeO_2
	ΔV A. L.	ΔV A. L.	ΔV E. G.	ΔV A. L.	ΔV A. L.	ΔV E. G.	ΔV A. L.	ΔV A. L.	ΔV E. G.	ΔV A. L.
Lα . .	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Lα' . .	1,1	2,7	2,7	2,9	2,8	3,1	3,1	3,2	3,4	3,1
Lα'''. .	2,4	4,4	4,2	4,9	4,8	5,2		4,4	5,1	4,4
Lα''. .	4,1	6,6	6,3	6,9	7,2	7,6	7,5	7,5	8,1	7,6
Lβ . .	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Lβ' . .		2,1	2,1	1,9	2,1	2,3	2,2	2,1	2,5	
Lβ'''. .		4,4	5	4,3	4,8	5,1	4,9	3,8		
Lβ''. .					8,1			5,1	5,7	

ΔV : distance en électron-volts des satellites à la raie mère.
A. L. : mesures de l'auteur.
E. G. : mesures de E. Gwinner.

ceux du cuivre. Dans le tableau I les valeurs antérieures données par Gwinner sont portées dans la dernière colonne.

Nos valeurs correspondent à des moyennes. L'incertitude sur les mesures de déplacement ou de distances de satellites à la raie mère ne dépasse pas ± 0,2 eV. Le sommet des bandes Lα et Lβ est déplacé du côté des petites énergies quand on passe du solide pur à son oxyde, mais l'amplitude du déplacement est plus grande pour la bande Lα que pour la bande Lβ.

Bien que le phénomène semble à la limite de la précision de nos mesures on voit que la distance entre les satellites et la raie mère augmente légèrement quand on passe du corps pur à l'oxyde.

D'autre part, avec la méthode décrite au chapitre premier nous avons tracé les courbes de distribution d'intensité I(λ) pour les bandes Lα et Lβ. Ce travail a pu être effectué en utilisant des clichés de

noircissements différents. Nous avons ainsi mesuré sur ces courbes les largeurs brutes à mi-hauteur. Les valeurs données correspondent là encore à des moyennes. A la précision de nos mesures, les bandes Lα et Lβ sont symétriques.

TABLEAU I (*suite*).

	Ga (A. L.)	Ga (E. G.)	Ge (A. L.)	Ge (E. G.)
Lα λ(Å)	11,292	11,29	10,434	10,437
ν/R	80,70		87,33	
Lβ λ(Å)	11,022	11,02	10,174	10,175
ν/R	82,67		89,57	

Les valeurs de Gwinner ont été transcrites en Å.

	Zn	Ga	Ge
ΔLα	— 0,6	— 0,5	— 0,6
ΔLβ	— 0,4	— 0,3	— 0,4

ΔLα : distance en électron-volts du maximum de Lα pour le corps pur au maximum de Lα pour l'oxyde (déplacement du côté des petites énergies).
ΔLβ : distance en électron-volts du maximum de Lβ pour le corps pur au maximum de Lβ pour l'oxyde.

	l_1	l_2
Zn	1,8 ± 0,2	2,0 ± 0,2
ZnO	1,6 ± 0,2	1,7 ± 0,2
Ga	1,7 ± 0,2	1,5 ± 0,2
Ga_2O_3	1,6 ± 0,2	1,4 ± 0,2
Ge	1,9 ± 0,2	1,6 ± 0,2
GeO_2	2,1 ± 0,2	1,9 ± 0,2

l_1 largeur à mi-hauteur de la bande Lα en électron-volts.
l_2 largeur à mi-hauteur de la bande Lβ en électron-volts.

Nous avons aussi évalué le rapport entre l'intensité du sommet de Lα et l'intensité du sommet de Lβ.

	Zn	Zn O	Ga	Ga_2O_3	Ge	GeO_2
$\frac{I_{L\alpha}}{I_{1\beta}}$ . .	2,7	1,4	1,9	1,5	2,1	1,4

Enfin, pour le germanium nous avons cherché à photographier des spectres obtenus avec des tensions d'excitation différentes comprises entre 2 000 et 7 000 volts. Le but était d'essayer de déceler la présence d'une émission faible due à des transitions électroniques entre la partie à caractère $4s$ de la bande de valence et les niveaux internes L_{II} ou L_{III}. Cette émission n'a jamais été trouvée, sur nos clichés, mais elle pourrait avoir été masquée par la raie $L\beta$ ou par les satellites.

Spectres d'absorption. — Nous allons exposer successivement les résultats pour le zinc, le gallium et le germanium.

Zinc. — Nous avons photographié les discontinuités d'absorption L_I, L_{II} et L_{III} du zinc. Nous avons étudié les formes des discontinuités L_{II} et L_{III} sur des microphotogrammes qui provenaient de clichés obtenus avec des écrans de zinc de nature différente couche de zinc évaporée thermiquement sur un support d'aluminium battu, ou zinc aminci à 5 μ par laminage.

La discontinuité L_I a été décelée pour la première fois et sa position a pu être mesurée. Sa longueur d'onde a été calculée à l'aide des raies de référence $L\alpha$ et $L\beta$ du molybdène en deuxième ordre.

	λÅ	ν/R	eV
L_I . . .	10,347	88,07	1197,9

Du côté des petites longueurs d'onde des discontinuités d'absorption L_{III} et L_{II} les structures d'absorption sont assez floues et difficiles à mesurer. Sur les clichés obtenus avec des écrans de zinc laminé elles n'apparaissent pas, la trop grande épaisseur de l'écran laisse même craindre des déformations de la courbe d'absorption. L'influence de l'épaisseur de l'écran absorbant a été étudiée par Parratt (67) et par Y. Cauchois (23). Ces auteurs ont montré que l'aspect d'une discontinuité dépend de l'épaisseur de l'écran dans le cas où se présente une raie blanche. Position des structures d'absorption :

	Min	Max	Min	Max	Min	Max
L_{III} . . .	1,4	3,5	5,9	11,4	14,2	17,6
L_{II} . . .	1,6	3,4	5,1			

Les distances des structures d'absorption aux discontinuités d'absorption L_{III} ou L_{II} sont données en électron-volts.

Nous avons tracé les courbes donnant les variations du produit du coefficient d'absorption μ par l'épaisseur x de l'écran en fonction de la longueur d'onde. La technique employée a été décrite au chapitre premier (fig. 2).

D'après Richtmyer (78), la largeur d'un niveau interne est donnée par la largeur de la discontinuité d'absorption correspondante. Ces auteurs ont indiqué une méthode pour évaluer la largeur d'une discontinuité sur la courbe $\mu(\lambda)$.

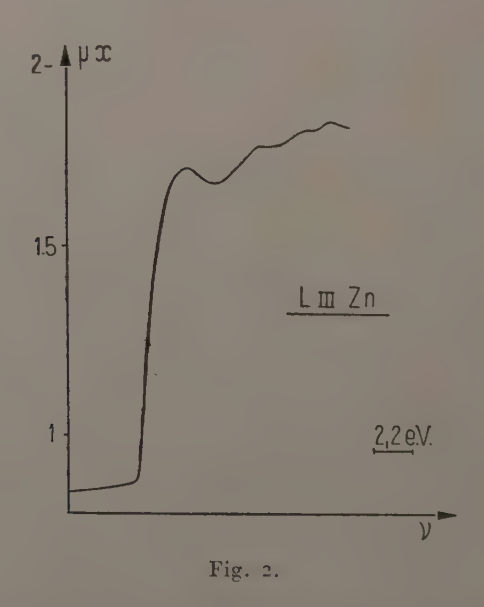


Fig. 2.

Pour le zinc les largeurs brutes des discontinuités, mesurées avec la méthode précédente sont :

L_{III}.	$0{,}8 \pm 0{,}1$ eV
L_{II}	$1{,}4 \pm 0{,}1$ eV

Gallium. — Nous avons obtenu les discontinuités d'absorption L_{III}, L_{II} et L_{I} qui n'étaient pas encore connues. Nous avons mesuré les longueurs d'onde de ces discontinuités. Le tableau suivant rassemble les principales mesures.

Il faut noter la présence d'une raie blanche du côté des petites longueurs d'onde de la discontinuité L_{I}.

	λÅ	ν/R	eV	
L_{III} . .	11,105	82,05	1 116,1	Les résultats correspondent à des moyennes. L'incertitude sur les mesures de longueur d'onde est $\Delta\lambda = \pm 2.10^{-3}$ Å.
L_{II} . . .	10,485	84,02	1 142,9	
L_{I} . . .	9,519	95,73	1 302,1	
R. B. . .	9,505	95,87	1 304,1	

D'autre part, sur les spectres d'absorption L_{III} et L_{II}, une région de noircissement anormal se situe à la place habituelle des structures d'absorption du côté des petites longueurs d'onde par rapport à la discontinuité (fig. 3). Nous avons contrôlé la nature cristalline de couches analogues aux écrans absorbants, mais plus minces, par diffraction électronique. Pour cela nous évaporions sur sel gemme recouvert au préalable d'une couche de béryllium une couche de gallium pour avoir le même contact gallium-béryllium que sur l'écran absorbant. Le diagramme de diffraction d'une telle couche décollée du sel gemme se réduit à un halo, caractéristique d'une substance amorphe.

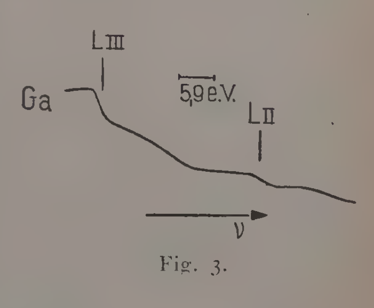


Fig. 3.

Nous n'avons pas pu faire cristalliser du gallium (sa température de fusion est de 29° C) mais le germanium se comporte de façon analogue et l'étude de la recristallisation a été faite sur lui.

Germanium. — Comme pour le gallium nous avons obtenu les trois discontinuités L_{III}, L_{II}, L_{I} qui n'étaient pas encore connues. Les raies de référence étaient les raies Lα et Lβ du molybdène en second ordre et pour L_{I} les raies Lα et Lβ du rhodium en second ordre. Nous avons calculé les longueurs d'onde des discontinuités ; les résultats figurent dans le tableau suivant :

	λÅ	ν/R	eV
L_{III}	10,187	89,45	1 216,7
L_{II}	9,923	91,83	1 249,1
L_{I}	8,773	103,87	1 412,8

L'incertitude sur les mesures de longueurs d'onde est de $\pm 2.10^{-3}$ Å.

On remarque, comme pour le gallium, du côté des grandes énergies par rapport aux discontinuités L_{III} et L_{II} une région de noircissement anormal dans la région où se situent les structures d'absorption. Les positions de celles-ci ne sont pas mesurables. Nous avons alors contrôlé la pureté et l'état physique des écrans par des diagrammes de diffraction électronique d'échantillons d'épaisseur convenable préparés chacun dans les mêmes conditions que l'écran correspondant.

Nous avons vérifié que les dépôts de germanium vaporisés sur sel gemme ou sur sel gemme recouvert au préalable d'une couche d'aluminium ou de béryllium par vaporisation thermique donnent toujours initialement un diagramme de corps amorphe, constitués de trois halos correspondant aux espacements suivants : $d_1 = 3,37$ Å ; $d_2 = 1,84$ Å ; $d_3 = 1,19$ Å. La présence d'oxyde n'a pas été décelée. Les résultats sont en accord avec des résultats antérieurs, par exemple, avec ceux de Trillat (88). Nous faisions alors recristalliser le germanium en le chauffant sous vide à 510° C. Le diagramme de diffraction électronique est celui du germanium cubique type diamant ($a = 5,65$ Å). Les anneaux sont fins et correspondent à des distances réticulaires qui diffèrent sensiblement des espacements précédents Pour pouvoir effectuer ces recuits, il n'est pas possible d'utiliser les mêmes feuilles supports en aluminium que dans les expériences initiales. En effet, au contact direct du germanium, il se forme un alliage qui fond à 423° C. Les supports d'aluminium étaient donc, au préalable, recouverts par vaporisation sous vide d'une couche de béryllium de 0,5 μ d'épaisseur, avant de recevoir leur dépôt de germanium. La fragilité des écrans rend difficile cette suite d'opérations. Lorsque le germanium recristallisé est refroidi lentement, les spectres d'absorption montrent nettement, à la place de la région du noircissement anormal signalée précédemment des structures d'absorption. Les distances des structures d'absorption aux discontinuités correspondantes sont réunies dans le tableau II. La figure 4*a* donne l'allure de courbes dessinées à partir de

TABLEAU II

L_{III}	min.	max.	min.	max.	min.	max.
0	1,6	5,6	8,5	11	14,5	
L_{II}						
0	1,6	5,6			13,5	18

Distances en eV entre la discontinuité L_{III} ou L_{II} et les structures d'absorption correspondantes.

microphotogrammes originaux de spectres d'absorption obtenus avec un écran de germanium respectivement avant et après recristallisation.

L'incertitude est de $|\Delta V| = 0{,}5$ eV.

La discontinuité L_I forme le bord de grande longueur d'onde d'une large raie blanche (maximum d'absorption) (fig. 4*b*). Une raie blanche a aussi été trouvée sur les spectres d'absorption K du germanium et mesurée au laboratoire par Hulubéi et Cauchois (47). La distance entre la raie blanche et la discontinuité L_I est de :

$$4{,}2 \pm 0{,}2 \text{ eV}.$$

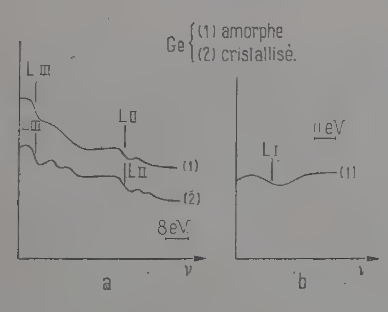


Fig. 4.

D'autre part, nous avons transformé les courbes microphotométriques, par la méthode indiquée au chapitre premier, en courbe de variation du produit μx du coefficient d'absorption par l'épaisseur de l'écran absorbant. Sur la courbe ainsi obtenue nous avons pu estimer la largeur brute du niveau L_{III}. Pour les discontinuités L_{II} et surtout L_I, il est très difficile de tracer les courbes donnant la variation de μx en fonction de la longueur d'onde car le saut d'absorption est faible. Dans ces cas, une estimation de largeur a cependant été tentée sur les microphotogrammes originaux. Les résultats sont :

	Largeurs en eV
L_{III}	$1{,}0 \pm 0{,}2$
L_{II}	$0{,}8 \pm 0{,}2$
L_I	$2{,}0 \pm 0{,}2$.

Nous avons complété l'étude des spectres d'absorption L du germanium par celle des spectres de l'oxyde GeO_2. L'écran absorbant était malheureusement trop épais (fine poudre d'oxyde étalée sur une feuille d'aluminium de 2 microns d'épaisseur) pour nous permettre de déceler nettement sur nos clichés, la discontinuité d'absorption L_{II}. A côté de

la discontinuité L_{III} on remarque la présence, vers les petites longueurs d'onde, d'une raie noire. Les résultats des mesures sont :

	λÅ	ν/R	eV
L_{III}	10,160	89,69	1 219,9
1er minimum	10,150	89,78	1 221,2
R. N.	10,137	89,89	1 222,7
2e minimum	10,124	90,01	1 224,3

Nous avons tenté d'obtenir une couche d'oxyde GeO_2 plus mince, par oxydation directe à l'air, au voisinage de 600° d'une couche de germanium évaporée sur une sous-couche de béryllium déposée sur une feuille d'aluminium battu. La fragilité de l'ensemble, le bas point de fusion de l'aluminium ne nous ont pas permis d'avoir une couche uniforme d'oxyde mais un mélange Ge-GeO_2.

Discussion des résultats

Spectres d'émission. — Nos valeurs de λ correspondent à des moyennes. L'écart moyen sur nos mesures est de 2.10^{-3} Å. Si nous admettons que les valeurs des longueurs d'onde du germanium figurant dans l'article de Gwinner (37) (ce dernier ne le précisant pas) sont données elles aussi à 2.10^{-3} Å près, on voit que pour le germanium, nos valeurs sont en bon accord avec celles données par Gwinner. Pour le gallium nos mesures sont plus précises.

Par contre, pour le germanium et son oxyde nos résultats diffèrent sensiblement de ceux de Borovikova (10). Pour l'oxyde nous avons déduit les longueurs d'onde des raies Lα et Lβ des mesures du déplacement observé pour le maximum des raies Lα et Lβ quand on passe du métal à l'oxyde. Nous avons transcrit en angströms les valeurs des longueurs d'onde données par Borovikova (10).

en Å	Lα (résultats de l'auteur)	Lβ (résultats de l'auteur)	Lα (résultats de Borovikova)	Lβ (résultats de Borovikova)
Ge.	10,434	10,174	10,428	10,166
GeO_2	10,440	10,178	10,435	10,175

L'écart entre nos valeurs de longueurs d'onde et celles de Borovikova est supérieur aux erreurs de pointés. Une coïncidence semble apparaître entre nos valeurs de longueurs d'onde pour le germanium et celles

de Borovikova pour l'oxyde. Or, il n'est pas vraisemblable qu'une oxydation ait pu se produire pendant la prise du spectre. En effet, Trillat (90) a montré que du germanium massif ou en couche évaporée, chauffé sous une pression de 10^{-3} mm de mercure, ou même sous la pression atmosphérique à 450° C ne donne jamais d'oxyde. Le contrôle était fait, dans les deux cas, par l'étude des diagrammes de diffraction électronique. Une étude systématique a été effectuée dans notre laboratoire par Y. Cauchois (23) et par C. Bonnelle (9) sur un élément beaucoup plus oxydable que le germanium : le cuivre. Les contrôles étaient faits par diffraction électronique. Cette étude permit de constater que non seulement le cuivre de l'anticathode ne s'oxydait pas sous le bombardement électronique, mais que les couches d'oxyde subissaient au contraire une réduction superficielle.

D'autre part, à la place des émissions « satellites », Borovikova obtient, du côté des grandes fréquences de $L\alpha$ et de $L\beta$ des émissions intenses qu'elle identifie à $L\beta_6$ ($4s \rightarrow 2p_{3/2}$) et à $L\gamma_5$ ($4s \rightarrow 2p_{1/2}$). Nous n'avons pas mis en évidence d'émissions X provenant de transitions électroniques entre la bande $4sp$ et le niveau $2p$. Mais puisque nous avons déterminé les positions des discontinuités d'absorption L, nous pensons que ces émissions doivent être situées du côté des petites fréquences de la discontinuité d'absorption L correspondantes et à quelques électron-volts de celles-ci ; elles seraient donc beaucoup plus éloignées du maximum $L\alpha$, par exemple, que l'émission trouvée par Borovikova et identifiée à $L\beta_6$.

Étude des satellites. — On peut remarquer sur le tableau I pour le gallium et le germanium, la distance des satellites à la raie mère est un peu inférieure à celle donnée par Gwinner. Nous avons décelé le satellite $L\beta''$.

Le mécanisme de l'émission des raies appelées satellites que l'on observe dans ces spectres n'est pas encore éclairci de façon définitive. Les satellites étaient, jusqu'à ces dernières années attribués à des transitions produites dans des atomes doublement ionisés ; à la fois dans un état $2p$ et dans un autre état interne ($3s$ ou p). De telles ionisations peuvent résulter de processus Auger. On peut alors estimer les séparations en énergie entre la raie mère et les satellites : d'après les configurations schématiques suivantes :

— pour le satellite :

état initial . .	$2p_{3/2}$ / L_{III}	3 (s ou p) / $M_{(I \text{ ou } II \text{ ou } III)}$	configuration A
état final . .	3 (s ou p) / $M_{(I \text{ ou } II \text{ ou } III)}$	$3d$ / $M_{IV\,V}$	configuration B

— pour la raie mère :

état initial . . $\left\{ \begin{array}{l} 2p_{3/2} \\ L_{III} \end{array} \right.$ configuration C

état final . . . $\left\{ \begin{array}{l} 3d \\ M_{IV\,V} \end{array} \right.$ configuration D

La différence des énergies de la raie satellite et de la raie mère est :

$$E_A - E_B - (E_C - E_D).$$

TABLEAU III

	Cu				Zn				Ga				Ge				
d_1	2,4	4,1	8,4		2,7	4,4	6,6		2,8	4,8	7,2		3,2	4,4	7,5		
d_2		4	7				6	11			8	10			7	9	
d_3			6	11			6	12			7	10				9,5	12
Δ		4,7	8				5,9	14,2								8,5	14,5

d : distance en électron-volts des satellites à la raie $L\alpha$.
d_1 : valeurs expérimentales.
d_2 : valeurs calculées avec l'hypothèse de la double ionisation.
d_3 : valeurs calculées avec l'hypothèse du « niveau lié ».
Δ : distance en électron-volts des structures d'absorption à la discontinuité L_{III}.

Le calcul de ces différences d'énergie a été fait par Candlin (15) en utilisant des fonctions d'onde hydrogénoïdes ou des fonctions de Slater pour les satellites $K\alpha$ des atomes de numéros atomiques Z compris entre 19 et 42 L'accord entre les valeurs ainsi calculées par Candlin et les valeurs expérimentales est très bon pour les satellites $K\alpha$.

Nous n'avons fait ici qu'une estimation simple. Nous employons la méthode que Druyvesten a utilisée il y a quelques années pour des satellites des raies K.

Pour la raie mère :

$$E_C - E_D = (E_{L_{III}})_Z - (E_{M_{IV\,V}})_Z.$$

Pour le satellite :

$$E_A - E_B = (E_{L_{III}Mx})_Z - (E_{MxM_{IV\,V}})_Z$$

où :

$$x = \text{I, II, III}.$$

On suppose :

$$(E_{L_{III}Mx})_Z = (E_{L_{III}})_Z + (E_{Mx})_{Z+1}$$
$$(E_{MxM_{IV\,V}})_Z = (E_{Mx})_Z + (E_{M_{IV\,V}})_{Z+1}$$

Z est le numéro atomique de l'élément considéré.

Les valeurs des énergies ont été extraites de l'article de Y. Cauchois (50) sur les niveaux d'énergie des atomes.

D'autre part. Y. Cauchois (21) envisage pour le cuivre, la possibilité d'un autre processus de production des satellites : d'après Friedel (31) la perturbation introduite dans l'atome de cuivre par suite de la présence d'une lacune électronique interne ($2p$) est masquée par un écran électrostatique constitué, par exemple, par le déplacement d'un électron de la bande de conduction vers un niveau lié appelé $4s'$, $4p'$, $5s'$. Y. Cauchois suggère qu'un autre processus pourrait être envisagé pour rendre compte de l'ensemble de l'émission $2p$ par la compétition entre deux processus :

— l'écran s'est constitué et c'est un électron de la bande $3d$ qui « tombe » dans la lacune $2p$: on obtient l'émission de la bande Lα ou Lβ ;

— c'est l'électron qui constituait l'écran qui effectue la transition vers la lacune $2p$; on observerait ainsi des bandes satellites de fréquence supérieure à la fréquence de la raie mère, approximativement de même forme que celle-ci, mais d'intensité plus faible et de largeur plus grande.

On peut encore ici estimer la séparation en énergie entre la raie satellite et la raie mère : les états initiaux (après ionisation en couche profonde) diffèrent ; ils sont soit $3d^{10}4s$, soit $3d^{10}4p$ ou $3d^{10}5s$ de l'élément de numéro atomique $(Z + 1)^+$; les états finaux sont les mêmes. On peut trouver des valeurs approximatives pour les séparations en énergie sur les tables de niveaux atomiques (3).

Un processus analogue peut être invoqué comme l'a fait remarquer Y. Cauchois (21) dans le phénomène d'absorption pour expliquer la présence de structures d'absorption au voisinage immédiat d'une discontinuité d'absorption. Les différences d'énergie se rapporteraient alors aux états finaux.

Nous avons rassemblé dans le tableau III les valeurs obtenues pour la distance entre les satellites et la raie mère par les deux méthodes et les valeurs expérimentales d_2. Nous avons de plus ajouté les distances Δ des structures d'absorption (maximum d'absorption) aux discontinuités d'absorption correspondantes. On peut remarquer que les calculs conduisent à la même séparation en énergie pour les satellites des raies Lα ou Lβ. Mais si l'on compare les valeurs calculées avec les valeurs expérimentales on voit que les premières ne peuvent expliquer que les

satellites les plus lointains. D'autre part, notre estimation de la distance entre les satellites et la raie mère, en prenant l'hypothèse d'une double ionisation, est trop grossière pour que nous puissions conclure que le processus de production des satellites serait plus vraisemblable que la transition d'un état lié vers la lacune électronique en couche profonde. Les écarts entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales atteignent 20 p. 100. L'accord entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales lues sur les spectres d'absorption semble meilleur.

Quand on passe d'un élément à celui de numéro atomique supérieur, du gallium au germanium par exemple, on constate que la distance d_1 des satellites homologues à la raie mère augmente. Pour ces éléments et les éléments suivants jusqu'au brome qui ne diffèrent que par le remplissage différent de la couche $4p$, la loi :

$$\sqrt{d_1} = aZ + b$$

où Z est le numéro atomique, a et b des constantes, qui traduit une variation linéaire de $\sqrt{d_1}$ en fonction de Z est bien vérifiée. Notons que nos estimations de d_2 avec la méthode de Druyvesten conduiraient à une loi de variation linéaire de d_2 en fonction de Z.

Largeur des raies. — Dans le tableau IV sont récapitulées les largeurs brutes des raies Lα et Lβ pour le corps pur et pour son oxyde. Les résultats donnés par d'autres auteurs y figurent aussi.

En réalité les mesures de largeurs de raies devraient être faites sur les courbes I(λ). L'existence d'une déformation du spectre vrai par l'effet instrumental (provenant de la largeur du domaine de réflexion sélective du cristal analyseur courbé, combinée à la résolution géométrique finie des appareils) avait été comprise dès le début de la spectroscopie. De nombreuses tentatives ont été faites, pour en tenir compte, en supposant une forme simple pour la contribution instrumentale (rectangle-triangle) et une forme de Gauss et de Lorentz pour la raie. Pour passer d'une courbe expérimentale d'équation $F(x)$ à la courbe vraie d'équation $f(x)$ il faudrait chercher la fonction $f(x)$ qui, après « déformation instrumentale » devient $F(x)$ d'après l'équation :

$$F(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) D(t - x) dt$$

mais en général, la forme de $D(x)$ qui représente la contribution instrumentale n'est pas connue.

Dans certains cas particuliers, sans connaître la fonction $f(x)$ dont la courbe représentative serait la forme vraie d'une raie X, il est possible d'avoir une relation plus ou moins empirique entre la largeur vraie W de la raie, la largeur observée W_0 de cette raie et la largeur W_R de la courbe de contribution instrumentale. Par exemple,

TABLEAU IV

	Raie Lα				
	$l_{A.L.}$	$l_{E.G.}$	$l_{C.S.}$	$l'_{A.L.}$	$l'_{E.G.}$
Zn . . .	1,8	1,75	1,48	1,6	1,75
Ga . . .	1,7	2,2		1,6	1,65
Ge . . .	1,9	1,45		2,1	2,05

	Raie Lβ				
	$l_{A.L.}$	$l_{E.G.}$	$l_{C.S.}$	$l'_{A.L.}$	$l'_{E.G.}$
Zn . . .	2,0	2,15	2,17	1,7	2,15
Ga . . .	1,5	2,1		1,4	1,65
Ge . . .	1,6	1,9		1,9	2,65

l : largeur en électron-volts pour l'élément pur.
$l_{A.L.}$: mesures de l'auteur (37).
$l_{E.G.}$: mesures de Gwinner (48).
$l_{C.S.}$: mesures de C. H. Shaw.
l' : largeur en électron-volts pour l'oxyde.

pour les raies obtenues avec un spectromètre à deux cristaux plans on utilise la relation (1) :

$$W_0^2 = W^2 + W_R^2$$

où W_R est la largeur de la « rocking curve » obtenue en plaçant les deux cristaux en position parallèle.

Parratt (66) a utilisé la formule empirique :

$$W_0 = W + 2{,}9\, W_R^{1,7}.$$

D'autres auteurs comme Brogen (14) écrivent simplement :

$$W_0 = W_R + W.$$

Pour le spectrographe à cristal courbé, utilisé par transmission, M. Barlier (4) a employé la relation (1) dans son étude sur la largeur des raies $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ du Fe, Ni, Co, Cu, Zn. Elle a représenté l'effet instrumental par différentes courbes de Gauss de largeur l_i. Il en

résulte $W_R^2 = \Sigma l_i^2$. La formule (1) résulte alors directement de la composition d'une fonction de Lorentz qui représentait sensiblement le profil vrai de ses raies et de la fonction instrumentale représentée en première approximation par un rectangle de largeur W_R. M. Barlier obtenait ainsi des largeurs W du même ordre de grandeur que les largeurs W′ déduites des mesures avec un spectromètre de deux cristaux.

Bracewell (13) propose une méthode graphique simple pour la correction de l'élargissement instrumental. Cette méthode suppose connue la courbe représentative de l'effet instrumental et sa largeur à mi-hauteur.

Après avoir calculé les élargissements nous l'appliquons à quelques cas particuliers en supposant que la fonction instrumentale est une fonction de Gauss.

Calcul de la largeur du domaine de réflexion. — En spectrographie X par réflexion, M. Barlier (34) a établi que, pour des longueurs d'onde supérieures à 3,5 Å environ un cristal courbé comprendrait une seule couche efficace réfléchissante. La largeur $\Delta\Phi$ du domaine de réflexion est selon Darwin (56) :

$$\Delta\Phi = 4\left(\frac{F}{Z}\right) \cdot \delta \frac{1 + |\cos 2\varphi_0|}{2 \sin 2\varphi_0}$$

φ_0 = angle de Bragg,
F = facteur de structure des Z électrons de la maille du cristal,
$\delta = 1 - \mu = n \dfrac{e^2\lambda^2}{2\pi m C^2}$,
e = charge de l'électron,
λ = longueur d'onde du rayonnement,
n = nombre d'électrons par unité de volume du cristal.

Soit Δl_1 la largeur transcrite en électron-volts en utilisant la dispersion. Pour les raies Lα et Lβ du zinc, du gallium et du germanium les résultats sont :

	Zinc		Gallium		Germanium	
	Lα	Lβ	Lα	Lβ	Lα	Lβ
$\Delta\Phi$ (secondes) . .	45,6		31,4		25,6	25,5
Δl_1 (eV)	0,16	0,16	0,15	0,15	0,15	0,16

Elargissements dus a l'appareillage. — Elargissement dû à l'ouverture du cristal. La focalisation n'est pas parfaite et il en résulte un élargissement de la raie. Selon Johann (47) cet élargissement est donné par :

$$\Delta l_2 = \frac{O^2}{8R} \operatorname{cotg} \varphi$$

O = ouvetture linéaire utile du cristal,
φ = angle de Bragg,
R = rayon de courbure du cristal.

Les calculs donnent pour Δl_2 :

	Zinc		Gallium		Germanium	
	Lα	Lβ	Lα	Lβ	Lα	Lβ
En éV Δl_2. . .	0,07	0,08	0,13	0,11	0,18	0,16

— Elargissement dû à la hauteur du cristal. Cet élargissement est d'après Y. Cauchois (16) donné par :

$$\Delta l_3 = \frac{h^2}{8R} \frac{\operatorname{cotg} \varphi}{\sin^2 \varphi}$$

h = hauteur utile du cristal,
φ = angle de Bragg,
R = rayon de courbure du cristal.

Pour nos expériences les élargissements Δl_3 calculés sont inférieurs au 1/100 d'électron-volt, donc négligeables.

Autres causes d'élargissements. — S'il existe une différence entre le rayon de courbure de la région réfléchissante du cristal et le diamètre du cercle de focalisation, l'élargissement qui en résulterait pour une raie X serait :

$$\Delta l_4 = \frac{O}{R} \Delta R \sin \varphi$$

pour $\Delta R = 0,1$ mm
et pour la raie Lα du germanium :

$$\Delta l_4 \simeq 0,01 \text{ eV}.$$

Donc, à la précision de nos meures Δl_4 est négligeable.

Calcul de la largeur vraie des raies étudiées. — L'élargissement total W_R a été calculé en supposant que les Δl_i étaient des largeurs de courbes de Gauss :

$$W_R = \sqrt{\Sigma \Delta l_i^2}.$$

La largeur « vraie » W a été calculée à l'aide de la relation (1) :

$$W^2 = W_0^2 - W_R^2$$

d'une part, de la relation simple :

$$W' = W_0 - W_R$$

d'autre part et W″ a été mesurée sur les courbes corrigées graphiquement par la méthode (13) citée précédemment.

	Lα			Lβ		
	W_{eV}	W'_{eV}	W''_{eV}	W_{eV}	W'_{eV}	W''_{eV}
Zn	1,7	1,6	1,7	1,9	1,8	1,9
ZnO	1,6	1,4	1,5	1,7	1,5	1,6
Ga	1,7	1,5	1,6	1,5	1,3	1,4
Ga_2O_3 . . .	1,6	1,4	1,5	1,4	1,2	1,3
Ge	1,8	1,7	1,8	1,6	1,4	1,5
GeO_2. . . .	2,0	1,9	2,0	1,8	1,7	1,8

On peut considérer que W représente une limite inférieure de la largeur de la raie et W′ une limite supérieure.

En particulier la largeur de la raie Lα est comparable à celle donnée par Shaw (48) = 1,58 eV.

On peut remarquer que pour le zinc et pour son oxyde la raie Lα est plus étroite que la raie Lβ tandis que pour le gallium et le germanium c'est la raie Lα qui est la plus large. D'autre part, les raies de l'oxyde sont plus étroites que celles du métal pour le zinc et le gallium. Les résultats de Gwinner (37) qui figurent au tableau V concordent avec les nôtres en ce que les raies Lα et Lβ des oxydes correspondants sont plus étroites dans le cas du zinc et du gallium et plus larges dans le cas du germanium.

D'autre part, on peut considérer que la largeur à mi-hauteur d'une raie représente la somme des largeurs des niveaux entre lesquels se fait la transition électronique qui lui donne naissance :

$$W = W_A + W_B.$$

Cette relation n'est valable que si la distribution d'énergie dans les niveaux A et B est Lorentzienne. Ceci est exact pour les niveaux internes à caractère atomique (ici $2p$) mais ne constituera qu'une approximation grossière pour la bande $3d$. Nous pouvons avoir une valeur approximative de la largeur à mi-hauteur de la bande $3d$; il faut pour cela connaître la largeur à mi-hauteur des bandes $L\alpha$ et $L\beta$ et les largeurs des discontinuités d'absorption L_{III} et L_{II}. Nous le ferons ultérieurement.

Enfin, nous pouvons prévoir les largeurs à atteindre pour les niveaux L_{III} et L_{II} à partir des relations :

$$W_{K\alpha_1} = W_{L_{III}} + W_K$$

$$W_{K\alpha_2} = W_{L_{II}} + W_K$$

et en utilisant les résultats sur les spectres d'émission et d'absorption K. Les largeurs des niveaux K ont été mesurées sur les spectres d'absorption K, en particulier par Beeman (6) avec une imprécision de $\pm$ 0,5 eV. Les largeurs des raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ ont été mesurées par Obert (65). Les largeurs en électron-volts à atteindre pour les niveaux L_{II} et L_{III} seraient :

	$W_{L_{III}}$	$W_{L_{II}}$
Zn	1,4	2,0
Ga	1,2	1,4
Ge	1,2	1,5

Enfin, la grande valeur du rapport :

$$\frac{I_{L\alpha}}{I_{L\beta}} = 2,6$$

de l'intensité du maximum de la raie $L\alpha$ au maximum de la raie $L\beta$, pour le zinc, s'expliquerait, comme pour les métaux qui le précèdent dans la classification périodique par des transitions sans rayonnement du niveau L_{III} au niveau L_{II}, ce qui défavoriserait l'émission $L\beta$ par rapport à $L\alpha$. Ces transitions diminueraient la durée de vie de l'état ionisé en L_{II} donc tendraient à élargir le niveau L_{II}. Par contre, pour le gallium et le germanium le rapport :

$$\frac{I_{L\alpha}}{I_{L\beta}}$$

est voisin de 2.

Pour les oxydes le rapport :

$$\frac{I_{L\alpha}}{I_{L\beta}}$$

est inférieur au rapport relatif aux corps purs.

Spectres d'absorption. — Nous avons tracé des courbes qui donnent la variation du produit du coefficient d'absorption μ par l'épaisseur x de l'écran. Ce sont des courbes « brutes » non corrigées de l'effet instrumental. Comme pour les spectres d'émission de nombreux travaux ont été effectués pour tenir compte de l'effet instrumental et obtenir les courbes d'absorption « vraies » à partir des courbes données par l'expérience. Citons, en particulier, les travaux de Nikiforov (64). Sa méthode est limitée au cas où la contribution instrumentale peut se représenter par une fonction de Lorentz.

Dans ce travail sur les spectres d'absorption nous n'avons cherché, comme dans le cas de l'émission, qu'une limite supérieure de l'élargissement dont les causes sont d'ailleurs les mêmes. L'élargissement total est $W_R = \sqrt{\Sigma \Delta l_i^2}$ (les notations sont les mêmes que dans le cas de l'émission). Pour calculer la largeur vraie nous avons employé les mêmes relations que dans le cas de l'émission :

$$W^2 = W_0^2 - W_R^2$$

$$W' = W_0 - W_R.$$

Les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

	Zinc		Germanium		
	L_{III}	L_{II}	L_{III}	L_{II}	L_I
W	0,7	1,3	0,9	0,6	1,9
W'	0,6	1,2	0,7	0,5	1,6
W*	1,4	2,0	1,2	1,5	
Prévu d'après les spectres K.					

W, W' et W* sont évalués en électron-volts.

Les largeurs expérimentales des niveaux sont inférieures aux valeurs déduites des spectres K et qui figurent à la dernière ligne du tableau précédent.

Nous pouvons maintenant calculer une valeur approximative de la largeur de la bande $3d$ en utilisant la relation :

$$W_{L\alpha} = W_{L_{III}} + W_{3d}$$

	Zinc	Germanium
W_{3d} . . .	1,0 eV	0,9 eV

Pour le germanium la bande de valence est formée par les électrons $4s$, $4p$. Le niveau $3d$ est déjà *interne*.

Différents auteurs ont essayé de comparer les résultats fournis, pour le zinc par l'étude des spectres K, L, M en émission et en absorption. Citons pour le nickel, le cuivre et le zinc, Shaw (48) et Parratt (68) qui utilisaient des résultats expérimentaux donnés dans la littérature. Les données nouvelles recueillies depuis nous incitent à reprendre cette comparaison pour le zinc et à l'étendre au gallium et au germanium. Nous prendrons comme zéro d'énergie pour les spectres K, L, M, l'abscisse du point d'inflexion des courbes d'absorption.

On suppose donc que dans chaque cas, l'électron arraché du niveau K, L ou M fait une transition vers la limite commune des états occupés (limite de Fermi) pour les métaux, ou vers le bas de la bande de conductibilité pour les semi-conducteurs et les isolants Cette hypothèse est valable si l'hybridation des fonctions d'onde est suffisante pour que la nature de la lacune interne n'ait pas d'influence sur la position de la discontinuité d'absorption. Les résultats concernant les spectres K nous seront donnés par les travaux de Beeman (6) et ceux de Y. Cauchois (17) et de Hulubéi (43).

Nous utiliserons nos résultats pour les spectres L. Les travaux de Tomboulian (87) (88) et de Skinner (82) fournissent les valeurs pour les spectres M Les bandes d'émission $M_{II\,III}$ sont observées par ces auteurs qui, sous certaines hypothèses quant au rapport d'intensité des maxima et quant à la distance en énergie des composantes, séparent cette bande complexe en bandes d'émission M_{III} et M_{II}.

Rappelons que :

la raie $K\beta_5$ correspond à une transition $M_{IV\,V} \rightarrow K$
($3d \rightarrow 1s$),

la raie $K\beta_2$ correspond à une transition $N_{II\,III} \rightarrow K$
($4p \rightarrow 1s$),

la raie $L\alpha$ correspond à une transition $M_{IV\,V} \rightarrow L_{III}$
($3d \rightarrow 2p$),

la raie $L\beta_1$ correspond à une transition $M_{IV} \rightarrow L_{II}$
($3d \rightarrow 2p$).

Le tableau ci-dessous groupe les principaux résultats.

Distances en eV (du sommet des raies à une discontinuité)		Zinc	Gallium	Germanium
$K\beta_5$	discontinuité K	10,9	18,3	29,2
$K\beta_2$	» K	3,3	2,4	3,4
$L\alpha$	» L_{III}	$11,5 \pm 0,5$	$18,3 \pm 0,5$	$30,7 \pm 0,5$
$L\beta$	» L_{II}	$11,5 \pm 0,5$	$18,3 \pm 0,5$	$28,9 \pm 0,5$
émission M_{III}	» M_{III}	$\simeq 9$		$3,4 \pm 0,2$
émission M_{II}	» M_{II}			

Les émissions M_{II}, M_{III} du gallium ne sont malheureusement pas connues. Avant d'examiner le tableau précédent nous préciserons la terminologie employée. La dernière bande occupée est pour un métal la bande de conductibilité. Elle est partiellement remplie, au zéro absolu, la limite entre les niveaux occupés et les niveaux vides est la limite de Fermi. Pour un isolant ou un semi-conducteur, la dernière bande qui est totalement occupée est la bande de valence. La première bande inoccupée séparée de cette dernière par une distance énergétique plus ou moins grande est la bande de conductibilité. On peut encore définir plus conventionnellement, au zéro absolu une limite de Fermi qui sera située dans la région d'énergie interdite. Sur les spectres M des mesures de largeur totale de ces émissions ont été tentées. Skinner trouve pour la largeur totale de la bande d'émission $M_{I\cdot I}$ du zinc 10,4 eV. Tomboulian donne 7 eV pour la largeur totale de l'émission M du germanium.

La théorie des électrons libres donne pour largeur de la bande de conductibilité :

$$\Delta W = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{3\eta}{\pi}\right)^{3/2}$$

η est le nombre d'électrons « libres » par unité de volume,
h la constante de Planck,
m la masse de l'électron.
On obtient ainsi :
pour le zinc $\Delta W = 9,4$ eV,
pour le gallium $\Delta W = 10,2$ eV,
pour le germanium $\Delta W = 11,7$ eV.

L'approximation des électrons libres est sans doute spécialement mauvaise pour le germanium qui est un semi-conducteur.

On voit aussi que pour le gallium et le germanium les émissions L

trouvées correspondent seulement aux raies Lα et Lβ (transitions $3d \rightarrow 2p$) et non pas à des transitions électroniques entre la bande de valence à caractère $4sp$ et le niveau $2p$. Au contraire les émissions M seraient dues à des transitions entre cette bande et le niveau $3p$. On s'attendait, du fait des règles de sélection, à ce que les émissions M_{III} et L_{III} se ressemblent puisqu'en principe elles sont dues à des transitions d'électrons à caractères d prédominant et faiblement à caractère s.

Dans le spectre d'émission K on trouve à la fois la raie $K\beta_2$ due à des transitions entre la bande $4sp$ et le niveau $1s$ et la raie $K\beta_5$ due à des transitions électroniques entre la bande $3d$ et le niveau $1s$.

Il semble curieux que nous n'ayons pas pu mettre en évidence des

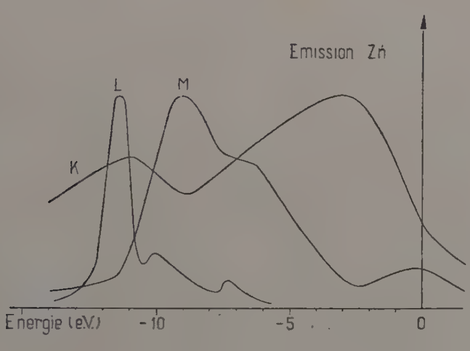


Fig. 5.

émissions L provenant de la bande de valence à caractère $4sp$ alors que ce sont les seules émissions qui apparaissent dans les spectres M. Elles sont sans doute très faibles et difficiles à voir car l'émission L_{III} pourrait être masquée par la raie Lβ.

Tomboulian (87) a évalué à l'aide des spectres M d'émission et d'absorption, la séparation en énergie entre la bande de valence et la bande de conductibilité et trouve 0,8 eV. Ce résultat est en accord avec ceux donnés par d'autres techniques (optique).

Pour le zinc les résultats sont encore difficiles à interpréter. Les formes des émissions M (appelées $M_{II\,III}$ par Skinner (82)) et des émissions L (Lα et Lβ) sont plus voisines. Pour les émissions L, il semble que, comme pour le gallium et le germanium nous ne voyons que les bandes Lα ($3d \rightarrow 2p_{3/2}$) et Lβ ($3d \rightarrow 2p_{1/2}$). On ne met pas en évidence d'émission provenant de la partie de la bande de conductibilité à caractère $4sp$. Ces émissions sont-elles masquées par les satellites qui apparaissent du côté de grandes fréquences des raies Lα et Lβ ? Il n'est pas possible de le dire. D'autre part, il est certain, comme l'a d'ailleurs fait remarquer Skinner, que l'émission M, dans le cas du zinc, est due à

des transitions d'électrons de la bande de conductibilité à caractère *4sp* avec contribution de transitions d'électrons à caractère *3d*.

Pour le zinc nous avons retracé les courbes (fig. 5) données par Parratt (68) et Shaw en plaçant le maximum de l'émission $L\alpha$ à 11,5 eV de la discontinuité d'absorption (d'après nos résultats).

A l'aide de ces données nous pourrions tracer une courbe schématique de la densité des états occupés en fonction de l'énergie. Mais l'étude des structures d'absorption devrait nous permettre de préciser la courbe de densité des états inoccupés immédiatement au-delà du niveau de Fermi F, pour le zinc et le gallium et au bas de la bande de conductibilité pour le germanium.

Structures d'absorption. — On remarque, le plus souvent, dans les spectres d'absorption une série de maxima et de minima du noircissement du côté des grandes énergies des discontinuités. Cet ensemble constitue les structures d'absorption. On peut diviser cet ensemble de structures en deux séries, celles qui se situent près de la discontinuité et celles qui s'étendent au-delà de 50 eV environ de la discontinuité.

On a pu montrer que, loin de la discontinuité, ces structures sont dues à des interférences entre les ondes électroniques qui se propagent dans le réseau cristallin contenant l'atome absorbant. Kronig (50) en fit la théorie en supposant qu'en première approximation, les ondes électroniques étaient planes. Partant de cette hypothèse on peut calculer les valeurs des énergies pour lesquelles des discontinuités se produisent pour certaines directions de propagation. En prenant comme zéro d'énergie le potentiel moyen de la théorie des électrons libres, les énergies moyennes de ces discontinuités, pour un cristal cubique, sont :

$$W = \frac{h^2}{8ma^2}(\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2) \quad (1)$$

a est le côté du cube,
α, β, γ les indices de Miller du plan cristallographique,
h la constante de Planck,
m la masse de l'électron.

La formule (1) nous montre que la position des structures lointaines ne dépend que de la structure cristalline et non pas de la structure électronique de l'atome absorbant.

Près de la discontinuité d'absorption l'approximation des ondes planes n'est pas valable. La courbe d'absorption dépend alors de la symétrie du niveau d'où l'électron est arraché et au voisinage de la discontinuité elle peut refléter la variation de la courbe de densité des niveaux d'énergie du solide étudié pour les états vides immédiatement voisins du niveau de Fermi.

Pour expliquer la présence de ces structures au voisinage d'une discontinuité K, Hayasi (40) pense que les maxima secondaires d'absorption proviennent de transitions dans lesquelles l'état final du photoélectron éjecté est un état quasi stationnaire. De tels états se produiraient quand les ondes électroniques associées à l'électron arraché de son orbite forment un système d'ondes stationnaires. Pour les spectres d'absorption K, l'état final aura la symétrie p et correspond à un état lié vers lequel le photoélectron peut faire une transition. Il en résultera un maximum d'absorption dont la position en énergie est donnée par (1). Il faut remarquer que lorsque Hayasi trouve un état lié permis donc un maximum d'absorption, Krönig repère un état final interdit donc un minimum d'adsorption. Puisque Hayasi n'associe pas à l'électron éjecté une onde plane mais considère des transitions électroniques vers un état final quasi stationnaire on peut penser que sa théorie s'accordera mieux avec les expériences que celle de Krönig pour les structures proches des discontinuités d'absorption. Il n'a pas été possible d'appliquer rigoureusement ces théories aux structures d'absorption observées sur les spectres d'absorption L du zinc et du germanium.

On peut aussi comparer la position des maxima d'absorption avec la valeur des pertes caractéristiques des électrons traversant des couches minces. Ces pertes seraient dues à la compétition de plusieurs mécanismes :

— excitation d'oscillations collectives dans le gaz d'électrons libres du métal (plasma) étudiées théoriquement par Bohm et Pines (8). La quantification de ces oscillations amène à définir le plasmon ;

— transfert d'un électron de la bande de valence dans les états permis inoccupés de la bande de conductibilité. Pour les éléments étudiés ici, ces pertes d'énergie seraient dues à des transitions des électrons $3d$, $4sp$ vers les états inoccupés.

Dans les spectres de rayons X la position des maxima d'absorption est, en général, repérée par rapport à la discontinuité d'absorption. Il faut prendre une origine des énergies commune pour mesurer les spectres d'énergie et repérer les structures d'absorption. Ainsi Gauthé (35) propose de mesurer les structures d'absorption X par rapport au sommet de la bande d'émission correspondante. Selon cet auteur, l'état initial le plus probable des électrons heurtés ne serait pas le niveau de Fermi mais correspondrait plutôt aux états à forte densité électronique. La comparaison entre les structures d'absorption X et les pertes d'énergie des électrons dans les feuilles minces est rendue difficile par le fait suivant : les valeurs des pertes d'énergie peuvent aussi bien correspondre à l'émission d'un ou de plusieurs plasmons qu'à une transition individuelle accompagnée de l'émission d'un plasmon. Le tableau V rassemble les positions des structures (maximum d'absorption) et les

TABLEAU V

Zinc :								
L_{III} .	1,6	5,1		16,2 (**)				
M_{III} .		4,7	11,2	16,2	22,7	28,7	39,2	48,2 (*)
ΔV .		5,0 ± 0,9	13,8 ± 0,5	17,8 ± 0,9				

(*) Résultats de Tomboulian (88) (± 0,2 eV).
(**) Résultats de l'auteur (± 0,5 eV).

Gallium :

Les pertes de vitesses n'ont pas été mesurées.

Germanium :						
K		5,7	20		39 (*)	
K + δE . .		*9,1*	*23,5*		*42,4*	
L_I		4,2				
L_{II}	1,6		14,5 (**)			
L_{III} . . .	1,6	8,5	13,5 (**)			
M_{III} . . .		5,0	14,5	29,5	37 (***)	
M_{III} + δE .		*8,4*	*18*	*33*	*40,4*	
ΔV			18 ± 0,7	34 ± 2	44	56

(*) Résultats de Hulubei (45) (± 0,1 eV).
(**) Résultats de l'auteur (± 0,5 eV).
(***) Résultats de Tomboulian (88) (± 0,2 eV).

valeurs les plus récentes des pertes de vitesses ΔV (pour le germanium et pour le zinc celles de Gauthé (35)).

Pour le germanium, la bande d'émission est due à des transitions de la distribution à caractère *4sp* vers un niveau interne. Elle a pu être observée sur les spectres M (87) et sur les spectres K (6) (raie $K\beta_2$). Nous ne l'avons pas observée sur les spectres L. Comme nous l'avons déjà dit le maximum de cette bande *4sp* est situé à $\delta E = 3,4$ eV de la limite de Fermi. Dans le tableau V, $M_{III} + \delta E$ est la distance en énergie des structures (maximum d'absorption) au maximum de la distribution *4sp*. On voit que la première et la seconde perte de vitesse des électrons dans le germanium (respectivement 18 et 34 eV) pourraient être attribuées à des excitations électroniques individuelles puisqu'elles coïncident avec deux des distances :

$$M_{III} + \delta E = 18 \text{ eV} \qquad M_{III} + \delta E = 33 \text{ eV}.$$

La coïncidence entre pertes de vitesse des électrons et structures d'absorption mesurées sur les spectres K est beaucoup moins nette.

Pour le zinc, on pourrait être tenté de prendre pour maximum de la distribution le sommet de la bande $3d$. Mais celui-ci se trouve à $\delta E = 11,5$ eV du niveau de Fermi, d'après nos mesures sur les spectres L. Il nous a paru vraisemblable que les probabilités de transition vers les états inoccupés proches du niveau de Fermi sont beaucoup plus faibles pour les électrons du maximum de la bande $3d$ que pour les électrons voisins du niveau de Fermi. Par suite, nous avons rapporté les structures d'absorption simplement à la discontinuité d'absorption correspondante. Dans ce cas, on voit que la première perte de vitesse correspondrait peut-être à une excitation individuelle d'un électron provenant du niveau de Fermi. Enfin, nous ne disposons d'aucune donnée sur les pertes de vitesses subies par les électrons à travers le gallium.

En ce qui concerne le germanium, la présence d'une raie blanche (maximum d'absorption) sur le spectre d'absorption K ou L_I indique un maximum à caractère p de la densité des états au-delà et à 4 eV (spectre d'absorption L_I) du bas de la bande de conductibilité.

L'étude des spectres optiques par Archer (2) conduit à mettre en évidence, pour le germanium cristallisé, deux maxima d'absorption de longueur d'onde 3 000 Å et 500 Å ; c'est-à-dire à 2,3 et 4,1 eV. Le second pourrait correspondre à une transition électronique du maximum $4p$ de la bande de valence vers le bas de la bande de conductibilité distant de 3,4 eV.

Pour terminer l'étude des structures d'absorption il faut signaler l'influence de l'état cristallin sur les structures d'absorption L du germanium et du gallium. Sur les clichés obtenus avec des écrans absorbants amorphes, les structures d'absorption n'apparaissent pas et sont remplacées par une région de noircissement anormal. Pour les spectres d'absorption K, Sawada (78) trouve que les structures d'absorption sont beaucoup plus floues et larges quand la couche absorbante n'est pas complètement cristalline. L'effet ne semble pas très net sur les spectres d'absorption M, mais Tomboulian (87) n'a pas étudié systématiquement l'état cristallin de son écran absorbant.

Récemment, une étude de l'influence de la structure cristalline du germanium a été faite par S. Robin-Kandare (76) sur le pouvoir réflecteur. Après avoir précisé les conditions d'obtention de couches minces de germanium cristallisé, l'auteur montre que les propriétés optiques dépendent de la structure cristalline. Les maxima du pouvoir réflecteur n'existent que pour le germanium recristallisé ; ils sont situés à 4,4 eV, eV et 6,3 eV. Ils seraient liés à des transitions électroniques directes entre la bande de valence et la bande de conduction. Ce travail corrobore notre étude de l'influence de l'état physique de l'écran absorbant sur la présence des structures d'absorption. Si les maxima du pouvoir

réflecteur sont liés à des transitions électroniques il doit être possible de les comparer aux structures d'absorption X. Nous l'avons fait précédemment.

Il serait intéressant d'étendre cette étude de l'influence de l'état cristallin sur les structures d'absorption à d'autres corps. Signalons que nous avons trouvé une décroissance complexe de l'intensité sur le spectre d'absorption L de l'arsenic évaporé à l'état amorphe.

Il nous est possible à l'aide des spectres K, L, M d'émission et d'absorption de donner un schéma de la densité des états (fig. 6) dans la bande de valence et le bas de la bande de conductibilité pour le germanium. Des courbes de la densité des états dans la bande de conductibilité peuvent aussi être tracées pour le zinc et le gallium. Des courbes analogues ont été proposées par Y. Cauchois (21) pour le cuivre et par C. Mandé (58) pour l'or et le palladium.

Fig. 6.

CHAPITRE III

Spectres de rayons X de quelques alliages à base de cuivre.

Travaux antérieurs.

Farineau (29) a enregistré les modifications des bandes 3*d* du cuivre et du nickel dans les alliages CuNi et CuAl d'après les émissions Lα. Plus récemment Van den Berg (7) a étudié le spectre d'absorption L de deux alliages CuNi. Friedman (32), Bearden (5) (6) ont analysé les

émissions $K\beta_2$ et $K\beta_5$ du nickel, du zinc et du cuivre dans les alliages binaires de ces trois éléments deux à deux, ainsi que les modifications du spectre d'absorption K. En ce qui concerne les spectres d'absorption K. Smoluchowski (84) a noté des modifications de position et de forme de la discontinuité et des structures d'absorption pour des laitons. Hayasi (39) a refait un travail analogue pour deux laitons α et β. On peut encore signaler une étude de discontinuités d'absorption K du cuivre dans les alliages CuAl aux différents stades de précipitation par Weil (92), du nickel dans des alliages dilués de nickel dans le cuivre par Y. Cauchois (20). Pour terminer on peut mentionner certains des auteurs qui, à l'occasion de travaux concernant des métaux purs ont effectué quelques mesures sur des alliages : Gwinner (37) pour des laitons. Sorum (85) pour un laiton et Morlet (60) pour un laiton β.

Résultats expérimentaux.

Spectre d'émission. — Nous avons analysé les modifications de forme et de position de la bande $L\alpha$ du cuivre ($M_{IV\ V} \rightarrow L_{II}$) allié à du nickel, du zinc et de l'aluminium par rapport à la forme et à la position de cette bande dans le métal pur. Nous n'avons effectué que des mesures relatives : déplacement des raies, position de structures par rapport à une raie repère. La longueur d'onde de la bande d'émission $L\alpha$ du cuivre a été prise égale à 13.330 Å valeur retenue par Y. Cauchois (19). De même pour repérer les déplacements des structures de la bande $L\alpha$ nous n'avons cherché à obtenir que des clichés et des microphotogrammes du cuivre pur et du cuivre dans les divers alliages étudiés, bien comparables entre eux (quant aux réglages et au noircissement des clichés) et à effectuer nos mesures d'une façon reproductible mais non nécessairement identiques à celles effectuées dans notre laboratoire à l'occasion d'autres travaux sur le cuivre pur.

Les diagrammes de solubilité du cuivre dans du nickel, du zinc ou de l'aluminium présentent une complexité croissante. Le cuivre est soluble en toutes proportions dans le nickel et nous avons étudié un grand nombre d'échantillons, de composition indiquée dans le tableau VI. Dans le cas des alliages cuivre zinc, nous avons préparé des échantillons correspondant aux phases α (cubique à faces centrées), β (cubique centrée), γ (cubique à maille géante) et ε (hexagonale compacte).

L'étude spectrographique des alliages cuivre-aluminium avait été abordée, il y a quelques années par Y. Cauchois pour les alliages à 4 p. 100 (en poids) de cuivre. Sur les clichés obtenus, il était possible de déceler un déplacement du maximum de la bande $L\alpha$ du cuivre lors de traitements thermiques, ce que la présente étude a confirmé. D'autre part, nous avons vérifié, en utilisant des intensités du courant électro-

nique croissantes ce qui provoquait des échauffements locaux croissants de l'anticathode, que les formes et les positions de Lα se modifiaient et devenaient analogues à celles obtenues à partir d'anticathodes trempées et recuites. Or, il est difficile d'être certain que les spectres obtenus après traitements thermiques (soit dans un four, soit à l'intérieur du spectrographe après bombardement électronique) se réfèrent à une phase unique. Il peut, par exemple, y avoir superposition du spectre de Al_2Cu avec celui du cuivre en solution solide. Nous avons simplement essayé d'obtenir le spectre du cuivre en solution solide. Les chiffres donnés se réfèrent à des anticathodes trempées, utilisées avec des courants électroniques croissants d'un cliché à l'autre et suffisamment faibles pour qu'il n'y ait pas de l'un à l'autre de modification décelable de Lα. Nous avons étudié de plus les alliages suivants (les compositions sont données en atomes p. 100) :

TABLEAU VI

Spectres d'émission Lα du cuivre.

	Cu p. 100 (poids)	Cu p. 100 (atomes)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	Remarques
Al Cu	4	1,7	— 0,7	1,7	3,0	4,0	4,9	trempé
	45	25,7	— 0,6	1,5	2,7	3,9	4,6	
	54,7	33,5	— 0,7	1,6	3,1	4,1	4,7	Al_2Cu
	70	49,7	— 0,5	1,4	2,6	3,8	4,5	AlCu
	95,2	89,3	— 0,1	1,2	2,5	3,6	4,3	
Ni Cu	10	9,3	— 0,7	1,6	2,7	4	4,9	
	20	18,9	— 0,6	1,5	2,6	3,9	4,5	
	30	27,3	— 0,5	1,3	2,5	3,7	4,3	
	47,5	45,5	— 0,3	1,3	2,5	3,6	4,3	
	70	68,3	— 0,2	1,2	2,5	3,6	4,2	
	80	78,7	— 0,1	1,1	2,5	3,4	4,1	
	28	26,4	— 0,4	1,4		3,9	4,4	Monel
Zn Cu	20	20,4	— 0,6	1,4	2,7	4,3	4,8	
	35	35,6	— 0,6	1,7	3,1	4,4	5,2	
	52	52,7	— 0,3	1,3	2,5	3,8	4,4	
	70	70,6	— 0,2	1,2	2,5	3,6	4,3	
	86	86,6	— 0,1					
Cu	100		0	1,1	2,4	3,4	4,1	

Colonnes (1) déplacement du sommet S de Lα (vers les petites énergies).
(2) distance Sα′ du sommet
(3) distance Sα‴ du sommet
(4) distance S minimum
(5) distance Sα″
} dans les alliages.
Ces valeurs sont en électron-volts.

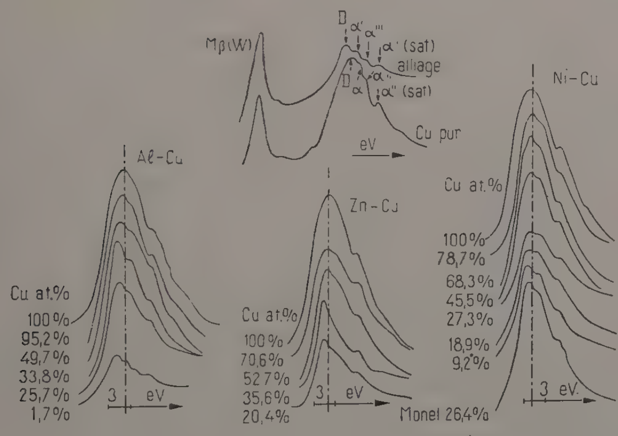
— 25,7 p. 100 de cuivre : mélange des phases θ et K,

— 33,8 p. 100 de cuivre : correspondant approximativement à la composition Al_2Cu (phase θ tétragonale). La fragilité de cet alliage en interdisait tout usinage. Son spectre d'émission a été obtenu à partir de poudre,

— 49,7 p. 100 de cuivre : correspondant à la composition AlCu (phase orthorhombique),

— 95,2 p. 100 de cuivre : correspondant à $AlCu_9$.

Le tableau VI rassemble les résultats obtenus. Les valeurs données correspondent à des moyennes. L'incertitude sur les mesures de déplacements et sur les distances de structures à la raie mère est de



Emission Lα du cuivre dans différents alliages.

Fig. 7.

± 0,1 eV sauf pour la structure α''', moins apparente, où elle atteint ± 0,2 eV. Il faut noter que les déplacements du maximum de la raie Lα que nous avons observés, nt toujours lieu vers les faibles énergies quand on passe du cuivre pur aux alliages. Sur les microphotogrammes relatifs aux alliages, on remarque du côté des grandes énergies par rapport au maximum de Lα trois structures principales. Les deux premières correspondraient bien aux structures α' et α''' (notation de Gwinner (37)) de la bande Lα du cuivre pur La troisième fait suite à un minimum, elle correspondrait au premier satellite α''. Mais ces structures sont toujours beaucoup plus nettes dans les alliages que dans le cuivre pur (fig. 7).

Nous avons, dans ce qui précède, mesuré les modifications de position des raies et des satellites dans les alliages. Les modifications de

leurs formes sont plus difficiles à étudier. En effet, pour obtenir nettement la bande Lα du cuivre dans les alliages il faut augmenter les temps de pose et un fond continu se superpose à l'émission étudiée. Cependant, il nous a été possible de mettre en évidence des modifications de largeur de la bande Lα sans faire une étude photométrique

Tableau VII

Largeur de Lα du cuivre au niveau du satellite α″.

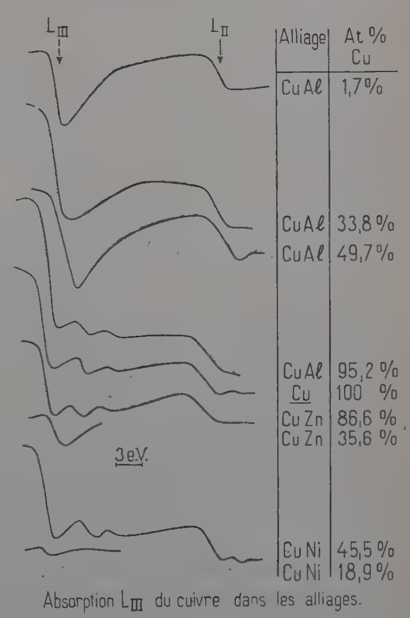
	Cu p. 100		(1)	(2)	Remarques
	(poids)	(atomes)			
Al Cu	4	1,7	5,1	1,8	Trempé
	45	25,7	5,1	1,8	
	54,7	33,8	5,4	,5	Al_2Cu
	70	49,7	5,7	2	AlCu
	95,2	89,3	5,5	2,5	
Ni Cu	10	9,3	5,0	1,4	
	20	18,9	5,2	1,5	
	30	27,3	5,1	1,7	
	47,5	45,5	5,4	2,0	
	70	68,3	5,4	2,1	
	80	78,7	5,3	2,3	
	28	26,4	5,4	1,8	Monel
Zn Cu	20	20,4		2,3	
	35	35,6		1,6	
	52	52,7		1,8	
	70	70,6		2,0	
Cu		–	5,5	2,6	

(1) Largeur totale en électron-volts.
(2) Demi-largeur en électron-volts.

qui, ici, serait très difficile. On remarque (en ajoutant les chiffres de la colonne (1) et (5) du tableau VI) que le satellite α″ ne se déplace pas quand on passe du métal à l'alliage. De même C. Bonnelle (8) a trouvé que le satellite α″ pour Cu_2O ne présente pas de déplacement par rapport à celui du métal. Pour nous permettre de donner une valeur de la modification de la largeur de la bande Lα du cuivre dans les alliages, nous avons mesuré cette largeur et la « demi-largeur » *l* du côté des petites énergies, au niveau du satellite α″. Les résultats de ces mesures figurent dans le tableau VII. L'incertitude sur nos mesures

de largeur est ± 0.3 eV. Nous avons admis comme première approximation que la largeur des niveaux internes du cuivre n'est pas modifiée dans un alliage. Nos résultats expérimentaux montrent que la largeur de la bande occupée du cuivre ($3d$, $4sp$) est un peu réduite dans les alliages sauf pour les alliages cuivre-aluminium à faibles concentrations d'aluminium. La mesure de la « demi-largeur » de la bande $L\alpha$ du côté des petites énergies de son maximum (au niveau du satellite α'') nous donne une valeur approximative de la « demi-largeur » brute de la bande $3d$. On voit que la largeur de la bande $3d$ du cuivre diminue dans les alliages (colonne (2) tableau VII).

Spectres d'absorption. — Nous avons analysé les modifications de position et de forme de la discontinuité L_{III} et des structures d'absorption du cuivre dans quelques-uns des alliages étudiés en émission. En prenant pour origine des mesures le maximum de la bande d'émission $L\alpha$ du cuivre, nous avons comparé les positions des discontinuités d'absorption L_{III} du cuivre pur et du cuivre allié (fig. 8). Nous n'avons donc effectué, comme sur les spectres d'émission, que des mesures relatives. Le tableau VIII rassemble les résultats obtenus. Les valeurs données correspondent à des moyennes. L'incertitude sur les mesures de déplacement est de ± 0,1 eV, sur les distances des structures à la discontinuité de ± 0,2 eV. On remarque que le déplacement de la discontinuité L_{III} du cuivre dans les alliages CuNi a lieu vers les petites énergies tandis que, pour les autres alliages, ce déplacement a lieu vers les grandes énergies. Pour une phase déterminée, on pourrait étudier comment varie ce déplacement en fonction de la concentration.



Absorption L_{III} du cuivre dans les alliages.

Fig. 8.

Ces résultats ont été complétés par l'étude des spectres d'absorption K des mêmes alliages. Nous n'avons effectué, comme pour les spectres d'absorption L, que des mesures comparatives, dans des conditions expérimentales bien déterminées, destinées à faire apparaître les déplacements relatifs pour les alliages. Les pointés ont été faits sur micro-

photogrammes. Le tableau IX groupe les résultats. La chute d'absorption K du cuivre se fait en deux temps. La courbe d'intensité transmise en fonction des fréquences croissantes présente deux points d'inflexion consécutifs K_1 et K_2 séparés par un minimum et un maximum. On remarque que le sens du déplacement de K_1 est le même que celui de

Tableau VIII

Spectres d'absorption L_{III} du cuivre.

	Cu p. 100 (poids)	Cu p. 100 (atomes)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
Al Cu	4	1,7	4	0,9	1,1				
	54,7	33.8	4,6	1,5	2,2				
	70	49,7	4.6	1.7	1,5				
	95.2	89,3	2.6	0.1	1,1	3,1	4.8	6,7	8,2
Ni Cu	20	18,9	2,8	— 0.2					
	47.5	45,5	2,5	— 0.2	1,2	4,0	5.7	7,5	9
	80	78,7	2,5	0		3.4	5,0	7.2	8,8
Zn Cu	86	86,6	2,8	0.2	1.0	2,7	4,1	6,0	7.5
	35	35,6	4,1	1.1	1.1				
Cu			2,4	0	1,1	3,4	5,0	6,7	8,7

Colonnes (1) Distance du sommet S de Lα à L_{III} pour l'alliage.
(2) Distance entre les discontinuités L_{III} du cuivre pur et du cuivre allié.
(3) (4) (5) (6) (7) Distances des structures d'absorption à la discontinuité L_{III} correspondante.
Ces valeurs sont en électron-volts.

la discontinuité L_{III} mais l'amplitude des déplacements évalués en énergie est supérieure. A la précision de nos mesures la position de K_2 reste inchangée. L'incertitude sur les mesures de déplacements est $\pm$0,3 eV; sur les distances des structures à la discontinuité elle est de $\pm$ 1 eV.

L'exposé des résultats sur les alliages avait fait l'objet de deux publications (56) (57).

TABLEAU IX

Spectres d'absorption K du cuivre.

	Cu p. 100 (poids)	Cu p. 100 (atomes)	ΔK_1	K_1K_2	1er min.	R. N.	2e min.	α	A	β	B	γ	C	δ
Ni Cu	10	9,3	— 2,5	10,2		min.								
	20	18,9	— 2,3	11,2		20		34	48	77	97,5		161,5	
	30	27,3	— 2,1	9,3	17,5	21,5	26	33,5	50,5	71	95	124	160	185,5
	47,5	45,5	— 0,5			min. 19,5								
Zn Cu	20	20,4	1,5	7,2		15,5		28,5	44,5	58	85			
	35	35,6	2,6	6,8		14		28	44	55,5	83,5	115,5		
	52	52,7	1,1	7		17		30	43,3					
	70	70,6	0,2	8,7		19,5		32	44	65	91,5	117	147,5	174,5
Cu			0	9,2	15	20	26	33	46	63	92	120	155	179

Toutes les distances sont exprimées en électron-volts.
Les structures d'absorption et K_2 sont rapportées à la discontinuité K_1 correspondante.
ΔK_1 = distance entre les discontinuites K_1 du cuivre pur et du cuivre allié.

Discussions des résultats.

Comparaison avec les résultats antérieurs. — Emission. — Pour les alliages cuivre-nickel, Farineau (29) a signalé une diminution progressive mais faible de la largeur de la bande Lα du cuivre allié à des concentrations croissantes de nickel. Inversement la largeur de la bande Lα du nickel augmente pour de faibles concentrations de cuivre, puis diminue quand on continue à augmenter la concentration en cuivre. Des résultats analogues ont été trouvés par Mandé (58) pour la largeur de la raie $L\beta_2$ du palladium dans les alliages or-palladium.

Pour les alliages cuivre-aluminium, Farineau (29) a noté que la raie Lα du cuivre s'élargit quand on ajoute au cuivre de faibles quantités d'aluminium. Par contre, lorsque le cuivre est dilué dans l'aluminium, la raie Lα du cuivre est plus étroite.

Pour un laiton α, Farineau (29) signale une diminution de la largeur de la raie Lα du cuivre de 0,3 eV. Gwinner (37) donne un résultat semblable pour un laiton α et pour Cu_5Zn_8.

Nos résultats globaux sur la variation de la largeur totale de la raie Lα du cuivre dans les alliages sont en accord avec les résultats précédents.

Absorption. — En ce qui concerne les spectres d'absorption L, Sørum (85) signale, pour un laiton α un déplacement de 0,4 eV vers les grandes énergies de la discontinuité d'absorption L_{III} du cuivre et Van den Berg (7) un déplacement de 0,2 eV vers les petites énergies de la même discontinuité dans un alliage CuNi (60 p. 100 Cu). Ces résultats sont en accord avec les nôtres.

Pour les spectres d'absorption K du cuivre dans les alliages cuivre-nickel et cuivre-zinc, Beemann (5) (6) ne signale pas de déplacement de la discontinuité K. Seule la position des structures d'absorption serait modifiée dans les alliages. Smoluchowski (84) mentionne un déplacement ΔE de la discontinuité K du cuivre dans les alliages cuivre-zinc. ΔE est négatif (déplacement vers les petites énergies) et sa valeur absolue varie presque linéairement avec la concentration en zinc. La discontinuité d'absorption K du zinc se déplace, dans ces alliages, vers les grandes énergies. Nos résultats, pour le déplacement de la discontinuité K du cuivre dans les laitons, sont en accord avec ceux de Smoluchowski quant au sens du déplacement, mais nous n'avons pas retrouvé sa loi de variation linéaire de ΔE en fonction de la concentration en zinc.

Essais d'interprétation de nos résultats. — Modification de largeur de la bande Lα dans les alliages. — Plusieurs mécanismes peuvent entrer en compétition pour modifier la largeur de la bande $3d$.

Cas des alliages CuAl et CuZn. — *Effet de taille.* — Le volume des atomes de zinc et d'aluminium est supérieur au volume des atomes de cuivre. Par suite le paramètre cristallin varie quand on ajoute du zinc ou de l'aluminium au cuivre. La loi de Végard (69) est bien vérifiée dans le domaine des solutions solides α : le paramètre cristallin croît linéairement en fonction de la composition.

Les atomes de cuivre disposent donc d'un polyèdre atomique plus grand que dans le cuivre pur. Le recouvrement des fonctions d'onde y est plus faible et par suite la largeur de la bande $3d$ diminue. L'augmentation du volume atomique pourrait donc expliquer la diminution de largeur de la bande Lα du cuivre que nous avons constatée dans les laitons et les alliages CuAl où le cuivre est dilué.

Effet de valence. — Cependant le travail de Farineau (29) aussi bien que le nôtre montre que la largeur de la bande Lα du cuivre (et par suite la bande occupée $3d$) augmente d'abord avec la concentration en aluminium. Cet effet semble plus difficile à expliquer. Lorsqu'on ajoute de faibles quantités d'aluminium qui n'a pas de couronne $3d$, au cuivre, les répulsions d'échange entre les couronnes $3d$ voisines décroissent. Ceci stabilise la bande $3d$ qui s'éloigne du niveau de Fermi. L'aluminium cède des électrons à la bande de conductibilité de l'alliage, ce qui contribue à augmenter la largeur globale de l'émission Lα.

Cas des alliages CuNi. — Nous avons constaté une diminution de la largeur de la bande Lα pour des proportions croissantes de nickel alors que le rayon de la sphère atomique moyenne dans l'alliage diminue. L'effet de taille, faible d'ailleurs (r_s Cu = 1,41 Å, r_s Ni = 1,38 Å), n'est pas prédominant. L'effet de valence semble le plus important : le nickel qui n'a que 0,6 électron de conductibilité se comportant comme un accepteur d'électrons. Le nombre des trous d du cuivre augmenterait avec la concentration en nickel. Il en résulterait une diminution de la largeur de la bande $3d$ dans l'alliage.

Déplacements de la discontinuité d'absorption du cuivre dans les alliages et du sommet de la bande Lα. — L'effet de la perturbation du potentiel périodique par suite de l'introduction d'impuretés a été étudié par différents auteurs. Mott (62) et Friedel (31) ont calculé respectivement les effets de cette perturbation pour une dilution « infinie » d'impureté et pour une concentration finie d'impuretés sans action entre elles.

En utilisant le modèle de Thomas-Fermi, Friedel a démontré que la densité des états dans un alliage est reliée à celle du solvant par le

schéma ci-après. Avec une approximation du premier ordre, la bande est déplacée sans changement de forme d'une quantité :

$$E_1 = \frac{1}{V} \int V_p d\tau \qquad (1)$$

V est le volume et le niveau de Fermi est déplacé de ΔE_m (fig. 9).

Eventuellement des niveaux supplémentaires peuvent être soustraits au bas de la bande pour former des niveaux liés.

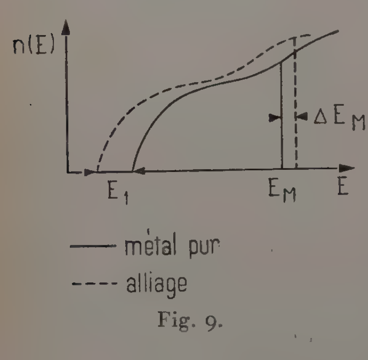


Fig. 9.

Le potentiel V_p dû à l'impureté est supposé avoir la symétrie sphérique et satisfaire à l'équation :

$$\Delta V_p = 4\pi N(E_0)(V_p - \Delta E_m)$$

en se limitant au premier ordre ; d'autre part, il s'annule sur la sphère de rayon R qui entoure l'impureté. Le rayon R se calcule en fonction du rayon atomique r_s du solvant pur et de la concentration atomique C du corps dissous par :

$$\frac{1}{R^3} = \frac{C}{r_s^3}.$$

On en déduit, en se limitant toujours aux termes du premier ordre :

$$\left.\begin{aligned} V_p &= \Delta E_m - \frac{Z}{r} \frac{qR \operatorname{ch} q(R-r) - \operatorname{sh} q(R-r)}{qR \operatorname{ch} qR - \operatorname{sh} qR} \\ \Delta E_m &= \frac{Zq}{qR \operatorname{ch} qR - \operatorname{sh} qR} \simeq \frac{2Zq}{(qR-1)\exp(qR)} \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

pour qR grand ; la constante d'écran q est donnée par $q^2 = 4\pi(N(E_0))$. Pour de très faibles concentrations ces équations redonnent :

$$V_p = -\frac{Z}{r}\exp(-qr)$$

$$\Delta E_m = 0$$

en accord avec les résultats de Mott.

On peut calculer E_1 à partir des équations (1) et (2). On trouve :

$$E_1 = E_m - \frac{3Z}{R^3 q^2}.$$

Toutes ces formules sont écrites avec les unités atomiques. Z représente la différence entre la valence du soluté et celle du solvant. Ainsi :

Z = + 1 pour du zinc dissous dans du cuivre,
Z = + 2 pour de l'aluminium dissous dans du cuivre,
Z = − 1 pour le nickel dissous dans du cuivre.

Les équations précédentes montrent que le signe de ΔE_m qui fixera le sens du déplacement du niveau de Fermi est celui de Z : donc on prévoit un déplacement du niveau de Fermi du cuivre vers les grandes énergies quand on ajoute du zinc ou de l'aluminium et vers les faibles énergies quand on ajoute du nickel. Nos résultats expérimentaux sont en accord avec ces prévisions théoriques.

Le tableau X donne les valeurs de E_1 et de ΔE_m calculées par l'auteur pour le cuivre allié au nickel, au zinc et à l'aluminium.

Si nous comparons les valeurs de ΔE_m du tableau X et nos valeurs expérimentales ΔL_{III} nous pouvons conclure que l'accord est satisfaisant bien que les valeurs calculées soient un peu trop grandes, mais les calculs ne sont valables que pour C faible. Les valeurs de ΔK sont de signe prévu par le calcul.

TABLEAU X

Cuivre	Zinc			Aluminium		Nickel		
at. impureté C	0,15	0,3	0,5	0,1	0,5	0,2	0,3	0,5
ΔE_m (eV)	0,1	0,3	0,6	0,1	1,2	— 0,15	— 0,3	— 0,6
E_1 (eV)	— 0,5	— 0,8		— 0,5		+ 0,6		
ΔL_{III} (eV)	0,2			0,1	1,7			— 0,2
ΔK (eV)		0,3	1,1					— 0,5

Le signe — correspond à un déplacement vers les petites énergies.
ΔL_{III} = déplacement de la discontinuité L_{III} du cuivre allié par rapport au cuivre pur.
ΔK = déplacement de la discontinuité K du cuivre allié par rapport au cuivre pur.
Pour faire le calcul, nous avons pris : $r_S = 1{,}41$ Å.
q_{Cu} = 1 unité atomique.

D'autre part, Friedel (31) a montré que l'énergie de dissolution d'une impureté qui serait indépendante de la concentration si les impuretés dissoutes n'avaient pas d'interaction entre elles, doit varier avec la concentration, comme l'énergie qui correspond à une discontinuité d'absorption d'un métal en solution solide. En effet, le trou positif créé dans le niveau interne étroit reste fixé sur l'atome car sa masse effective est grande. Cet atome avec le trou peut être traité comme une impureté de $Z = 1$. L'énergie demandée pour la création de ce trou est différente si le métal est pur ou s'il est allié. Pour les alliages CuZn l'énergie nécessaire à la création d'un trou dans le niveau L_{III} du cuivre (par exemple) devrait varier comme énergie de dissolution du zinc dans le cuivre, donc augmenter avec la concentration en zinc.

Nous observons bien un déplacement vers les grandes énergies de

la discontinuité d'absorption L_{III} ou K du cuivre dans les alliages CuZn.

Il semble plus difficile de comparer les valeurs du déplacement du maximum de la bande $L\alpha$ du cuivre avec l'amplitude E_1 de la translation de la bande. Le calcul n'est pas valable pour les fortes concentrations ; il n'est donc pas étonnant qu'il conduise alors à de grandes valeurs de E_1. On peut remarquer que le sens du déplacement prévu par la théorie, c'est-à-dire le signe de E_1 est en accord avec nos résultats expérimentaux pour le cuivre allié au zinc et à l'aluminium : le déplacement du maximum de $L\alpha$ a lieu vers les faibles énergies. Il y a désaccord entre le signe de la valeur calculée et celui de la valeur expérimentale du déplacement du maximum de $L\alpha$ pour le cuivre allié au nickel. Mais le calcul nous donne l'amplitude du déplacement de la bande de conductibilité et n'est, sans doute, pas applicable au déplacement de la bande $3d$ du cuivre (pour laquelle il est difficile de considérer les électrons comme presque libres).

D'autres phénomènes peuvent être invoqués pour tenter d'expliquer le déplacement du maximum de la bande $L\alpha$ du cuivre dans les alliages, nous en discuterons ultérieurement. Du sens du déplacement du niveau de Fermi, et du sens de la translation d'ensemble de la bande, on peut déduire le signe de la variation de largeur (due au potentiel perturbateur) de la bande de conductibilité occupée du cuivre dans les alliages. Quand l'impureté est constituée par du zinc et de l'aluminium ($Z > 0$) la largeur de la bande augmenterait, quand l'impureté est du nickel ($Z < 0$) la largeur de la bande diminuerait.

Pour le déplacement du maximum de la raie $L\alpha$ du cuivre dans les alliages, on pourrait invoquer le phénomène suivant : dans le calcul des constantes élastiques du cuivre, Fuchs (33) a utilisé la méthode de Wigner-Seitz sur l'énergie de cohésion. Il a montré que les couronnes pleines $3d$ se recouvrent beaucoup ; il existe alors des forces de répulsion d'échange entre les ions, forces différentes de celles de Coulomb. L'existence de telles forces d'échange permet, en particulier, d'expliquer la faible valeur de la compressibilité du cuivre. D'ailleurs, quand on calcule l'énergie de création d'une lacune dans le cuivre la valeur trouvée est trop grande et Fermi a montré récemment que la relaxation des interactions d'échange des couronnes $3d$ réduit l'énergie calculée de 0,4 eV. Dans une matrice de cuivre, chaque fois que l'on substitue à l'un des atomes dè cuivre, soit un atome de zinc dont les couronnes $3d$ sont très petites, soit un atome d'aluminium qni ne possède pas de couronnes $3d$, les forces de répulsion d'échange qui existaient entre cet atome et ses voisins sont supprimées. La bande $3d$ devient plus « interne ». Si l'on admet qu'en première approximation les niveaux internes $2p$ ne sont pas affectés par cette substitution, on doit s'attendre à trouver un déplacement de la bande $L\alpha$ du cuivre vers les faibles énergies. Cette interprétation est corroborée par le fait que les constan-

tes élastiques d'un laiton α diminuent quand la concentration en zinc augmente (73). Rayne attribue cette diminution à deux causes :

— augmentation du paramètre cristallin ;
— modification des charges effectives, des ions, de la densité électronique et du recouvrement des couronnes $3d$.

Jusqu'ici nous n'avons considéré que des alliages dilués. La matrice était le cuivre auquel nous appliquions les résultats des calculs de Friedel (31). Pour calculer le déplacement ΔE_m du niveau de Fermi du cuivre quand on passe du cuivre pur au cuivre très dilué dans une matrice de nickel, de zinc ou d'aluminium, nous calculons d'abord le déplacement du niveau de Fermi de la matrice de nickel, de zinc ou d'aluminium quand on lui ajoute de faibles quantités de cuivre. Prenant pour zéro d'énergie, l'énergie d'un électron sans vitesse dans le vide à l'infini, nous connaissons les positions (données par les potentiels d'extraction) des niveaux de Fermi des métaux purs. La position du niveau de Fermi de l'alliage est connue à la suite du calcul précédent, il est donc facile de déduire le déplacement du niveau de Fermi du cuivre quand on passe du cuivre pur au cuivre dilué dans du nickel. En comparant cette valeur « calculée » avec le déplacement de la discontinuité d'absorption L_{III} du cuivre, nous trouvons un accord satisfaisant dans le cas des alliages CuNi et CuAl et un accord sur le sens du déplacement dans le cas des laitons ε.

Comparaison des résultats de spectroscopie X et de spectroscopie optique. — Mott (61) a interprété la bande d'absorption optique du cuivre comme une absorption photoélectrique interne. Cette bande d'absorption serait due à l'éjection d'un électron $3d$ (par un mécanisme analogue à l'absorption X) vers le bas de la bande de conductibilité inoccupée à caractère $4s$ (c'est-à-dire vers la limite de Fermi).

Pour le cuivre la discontinuité d'absorption optique a une longueur d'onde de 5 750 Å, c'est-à-dire une énergie de 2,1 eV. Sur nos spectres X la distance entre le maximum de Lα et la discontinuité d'absorption est de 2,4 eV (cette comparaison a déjà été faite par Y. Cauchois (21)). L'accord semble donc satisfaisant.

La formation d'un alliage modifie la position du niveau de Fermi. On s'attend donc à une modification de la longueur d'onde de la discontinuité d'absorption optique.

Les absorptions optiques des laitons (α, β, γ) ont été étudiées par Lowery et al. (54), celles des alliages cuivre nickel par Bor et al. (12) et celles des alliages cuivre-aluminium par McPherson (70). Pour les alliages CuNi, CuZn et CuAl, la discontinuité d'absorption est déplacée vers les petites longueurs d'onde. Elle est plus floue.

Mott (61) a interprété ces résultats dans l'hypothèse des électrons

libres. Il a calculé l'énergie cinétique maximum des électrons de conductibilité par $E_{max} = 36{,}1 \left(\frac{n_0}{\Omega}\right)^{2/3}$ où Ω est le volume par atome en cm^3 10^{24} et n_0 le nombre moyen d'électrons par atome. Il en déduit que cette énergie augmente avec la concentration en nickel et en zinc. Il se produit donc un déplacement de la limite de Fermi vers les grandes énergies et par suite un déplacement de l'absorption optique vers les petites longueurs d'onde. L'amplitude du déplacement calculé est supérieure au déplacement observé. Pour comparer les résultats donnés par l'optique et par la spectrographie X il faut remarquer que l'électron qui effectue la transition « optique » est arraché à la bande $3d$. Quand on passe du métal pur à l'alliage la limite de Fermi et le maximum de la bande $3d$ se déplacent, ce qui conduit à une variation de la distance entre le maximum de la bande $3d$ et la limite de Fermi, quand on passe du métal pur à l'alliage.

Pour le cuivre allié soit au zinc, soit à l'aluminium, le déplacement du maximum de la bande $L\alpha$ vers les petites énergies et le déplacement de la discontinuité d'absorption L_{III} vers les grandes énergies augmentent la distance entre le maxtmum de la bande $3d$ et la limite de Fermi quand on passe du cuivre pur à l'alliage. Ainsi, pour un laiton à 14 p. 100 de zinc cette distance augmente de 0,3 eV (d'après nos résultats) et la discontinuité optique se déplace de 0,2 eV environ vers les grandes énergies. L'accord est donc bon.

Pour le cuivre-nickel, l'amplitude du déplacement du maximum de la bande $L\alpha$ vers les petites énergies est plus grande que celle du déplacement de la discontinuité d'absorption L_{III} vers les petites énergies. Là encore la distance entre le maximum de la bande $L\alpha$ et la discontinuité d'absorption augmente. Pour un alliage à 20 p. 100 de nickel, cette distance augmente de 0,1 eV (à la limite de la précision) d'après nos mesures. La discontinuité d'absorption optique se déplace de 0,2 eV vers les grandes énergies. L'accord serait là encore satisfaisant.

Comparaison des résultats donnés par la spectroscopie X avec d'autres résultats. — Les mesures de susceptibilité magnétique, de chaleur spécifique électronique à basse température, de pouvoir thermoélectrique donnent, en principe, des indications sur la densité des états $n(E)$ au niveau de Fermi E_{max} sur la pente de la courbe $n(E)$ en fonction de E pour l'énergie E_{max}.

Les résultats les plus directs peuvent être déduits des mesures de la chaleur spécifique C_v. Dans la théorie des électrons libres la chaleur spécifique, mesurée à basse température, est proportionnelle à la densité des états au niveau de Fermi $n(E_{max})$. On peut écrire :

$$C_v = An(E_{max})T.$$

Pour préciser la forme de la courbe de densité d'états $n(E)$ du cuivre pur au voisinage de l'énergie de Fermi, des auteurs ont introduit des impuretés dans le cuivre et mesuré C_e. Il est nécessaire que les impuretés forment une solution solide avec le cuivre, qu'elles aient presque la même constitution électronique que le cuivre, que leur rayon atomique soit voisin de celui du cuivre, car la variation du paramètre cristallin avec l'alliage serait une cause supplémentaire de modification de $n(E)$.

Rayne (74) a étudié les laitons α et Corak (25) les alliages cuivre-nickel. Ils trouvent que la chaleur spécifique électronique C_E augmente quand on ajoute au cuivre de faibles concentrations de zinc ou de nickel. De ce résultat on déduit que $n(E)$ augmente avec la concentration en impuretés. Mais il est difficile de relier ce résultat aux résultats donnés par la spectroscopie X sur le déplacement des discontinuités d'absorption. Quand on ajoute du zinc $n(E)$ augmente, la bande de conductibilité se remplit (d'après nos résultats sur le sens de déplacement de la discontinuité L_{III}), on peut en conclure que la pente de $n(E)$ pour $E = E_{max}$ est positive. Ce résultat est en accord avec le schéma proposé par Y. Cauchois (21) pour la densité des états occupés et inoccupés du cuivre.

Les résultats donnés par les mesures magnétiques des alliages sont encore plus difficiles à interpréter. En effet, c'est le paramagnétisme de Pauli qui dépend de la densité des états $n(E_{max})$ au niveau de Fermi, mais ce paramagnétisme est souvent masqué par le diamagnétisme des couronnes pleines. Childs et Penfold (24) ont fait des mesures de susceptibilité magnétique sur les laitons α. Ils ont trouvé que la susceptibilité globale est de nature diamagnétique et que sa valeur absolue augmente avec la concentration en zinc. Cette augmentation pourrait être liée à une diminution de la contribution positive due au paramagnétisme de Pauli, ce qui tendrait à montrer que $n(E_{max})$ diminue quand la concentration en zinc augmente. Ce résultat serait en désaccord avec celui donné par les mesures de chaleur spécifique électronique. En réalité, l'interprétation des résultats donnés par les mesures magnétiques est difficile : les auteurs admettent que le terme diamagnétique augmente plus avec la concentration en impuretés que le terme paramagnétique.

Pour les alliages cuivre-nickel à faible concentration en nickel les mesures de Pugh et al. (71) montrent une susceptibilité paramagnétique qui augmente avec la concentration en nickel, alors que l'on prévoyait que ces alliages seraient diamagnétiques. Le comportement magnétique des alliages cuivre-nickel (dilués en nickel) n'est pas encore complètement expliqué.

RÉSUMÉ DES PRINCIPAUX RÉSULTATS ET CONCLUSION

Le but de ce travail était d'étudier :

— les spectres d'émission et d'absorption L de quelques éléments : zinc, gallium, germanium, à l'état solide ;
— les modifications de la bande $L\alpha$ et de la discontinuité d'absorption L_{III} du cuivre dans différents alliages : cuivre-nickel, cuivre-zinc, cuivre-aluminium.

Nous avons mesuré :

— la longueur d'onde des raies $L\alpha$ et $L\beta$ du gallium et du germanium et la position des satellites pour le zinc, le gallium et le germanium et nous avons comparé nos résultats avec les résultats antérieurs de Gwinner ;
— le déplacement des raies quand on passe de l'élément pur à son oxyde ;
— les largeurs à mi-hauteur des raies d'émission $L\alpha$ et $L\beta$ et nous avons corrigé ces largeurs de l'effet instrumental.

Nous avons obtenu, pour la première fois, et mesuré les discontinuités d'absorption L_{III}, L_{II}, L_{I} du gallium et du germanium, et L_{I} du zinc.

Nous avons fait en même temps une étude par diffraction électronique de la structure de nos écrans absorbants et montré que la chute complexe d'intensité du côté des petites longueurs d'onde des discontinuités L_{III} et L_{II} du gallium et du germanium était due à l'état « amorphe » de nos écrans. Après cristallisation, un écran de germanium donne un spectre qui montre des structures d'absorption nettes à la place de la région de noircissement anormal citée plus haut.

Nous avons encore mesuré :

— la largeur de la discontinuité L_{III} du zinc et du germanium. A l'aide de cette largeur corrigée de l'effet instrumental et de la largeur des raies $L\alpha$ et $L\beta$, nous avons donné une valeur de la largeur de la bande $3d$ pour le zinc et le germanium.

La seconde partie de ce travail est une étude d'alliages.

Nous avons :

— mesuré le déplacement du maximum de la bande $L\alpha$ et des structures quand on passe du cuivre pur à des alliages de cuivre ;
— noté des modifications de la largeur de la bande $L\alpha$ du cuivre dans les alliages ;
— mesuré le déplacement de la discontinuité L_{III} du cuivre dans les alliages.

La difficulté d'obtention des couches minces d'alliages nécessaires à l'étude de l'absorption L nous a fait compléter ce travail par l'étude de la discontinuité d'absorption K.

Le déplacement de la discontinuité L_{III} a été comparé au déplacement du niveau de Fermi calculé dans la théorie de Friedel sur les alliages dilués. L'accord est satisfaisant. Nous avons essayé d'interpréter le déplacement du maximum de $L\alpha$ du cuivre dans les alliages.

Nous avons comparé les résultats de spectroscopie X sur les alliages avec les résultats donnés par l'étude des constantes optiques des alliages. Le sens et l'amplitude des déplacements mesurés par les deux techniques sont en accord.

Les résultats fournis par des mesures de chaleur spécifique électronique et par des mesures de magnétisme sont complexes et difficilement comparables aux résultats donnés par la spectroscopie X. Il serait souhaitable d'étendre le travail effectué sur ces alliages à d'autres alliages pour lesquels on préparerait des écrans absorbants minces de nature cristalline et d'état physique bien connus en couplant l'étude par spectroscopie X avec une étude par diffraction électronique, ce qui ne nous a pas été possible, en pratique, à l'époque où les études décrites ont été effectuées.

Laboratoire de chimie physique,
Faculté des Sciences de Paris,
11, rue Pierre-Curie, Paris-Ve

BIBLIOGRAPHIE

(1) I. Ames et R. L. Christensen. — *Bull. Am. Phys. Soc.*, 1959, **4**, 322.
(2) R. J. Archer. — *Phys. Rev.*, 1958, **110**, 354.
(3) *Atomic Energy Levels*, N. B. S., 1952, vol. **2**.
(4) M. Barlier. — *Thèse 3e Cycle*, 1959.
(5) J. A. Bearden et W. W. Beemann. — *Phys. Rev.*, 1940, **58**, 396.
(6) W. W. Beemann et H. Friedman. — *Phys. Rev.*, 1939, **56**, 392.
(7) C. Van den Berg. — *Thèse Groningen*, 1957.
(8) D. Bohm et P. Pines. — *Phys. Rev.*, 1952, **85**, 338.
(9) C. Bonnelle. — *C. R.*, 1959, **248**, 2324.
(10) G. P. Borovikova et M. I. Korsunskii. — *Izv. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 1957, **21**, 1438; *Izv. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 1959, **23**, 564.
(11) J. B. Borovskii et K. P. Gurov. — *Izv. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 1959, **23**, 660.
(12) J. Bor, A. Hobson et C. Wood. — *Proc. Phys. Soc.*, 1940, **52**, 942.
(13) R. W. Bracewell. — *J. Opt. Soc. Am.*, 1955, **45**, 873.
(14) G. Brogen. — *Phys. Rev.*, 1954, **96**, 589.
(15) D. J. Candlin. — *Proc. Phys. Soc.*, A 1955, **68**, 322.
(16) Y. Cauchois. — *Ann. Phys.*, 1934, **1**, 215.

(17) Y. Cauchois. — *C. R.*, 1935, **201**, 1359.
(18) Y. Cauchois. — *J. Phys. Rad.*, 1945, **6**, 89.
(19) Y. Cauchois et H. Hulubei. — *Tables de Constantes*. Hermann, Paris, 1947.
(20) Y. Cauchois et I. Manesco. — *J. Chim. Phys.*, 1950, **47**, 892.
(21) Y. Cauchois. — *Phil. Mag.*, 1953, **46**, 173.
(22) Y. Cauchois. — *J. Phys.*, 1955, **16**, 253.
(23) Y. Cauchois et C. Bonnelle. — *C. R.*, 1957, **245**, 1230.
(24) B. G. Childs et J. Penfold. — *Phil. Mag.*, 1957, **2**, 389.
(25) W. S. Corak, M. P. Garfunkel, C. B. Satterthwaite et A. Wexter. — *Phys. Rev.*, 1955, **98**, 1699.
(26) C. G. Darwin. — *Phil. Mag.*, 1914, **27**, 325 et 675.
(27) D. G. Doran et S. T. Stephenson. — *Phys. Rev.*, 1957, **105**, 1156.
(28) M. J. Druyvesten. — *Zeit. f. Phys.*, 1927, **43**, 707.
(29) J. Farineau et M. Morand. — *J. Phys. Rad.*, 1939, **10**, 327 et 447.
(30) G. C. Fletcher et E. P. Wohlfarth. — *Phil. Mag.*, 1951, **42**, 106.
(31) J. Friedel. — *Phil. Mag.*, 1952, **43**, 153; *Adv. in Phys.*, 1954, **3**, 446; *J. Phys. Rad.*, 1958, **19**, 573.
(32) H. Friedman et W. W. Beeman. — *Phys. Rev.*, 1940, **58**, 400.
(33) K. Fuchs. — *Proc. Roy. Soc.*, A 1956, **153**, 622.
(34) A. Ganson. — *Thèse 3e cycle Paris*, 1959.
(35) B. Gauthe. — *Ann. Phys.*, 1958, **3**, n° 11, 915; *Phys. Rev.*, 1959, **114**, 1265.
(36) B. G. Gokhale. — *Ann. Phys.*, 1952, **7**, 852.
(37) E. Gwinner. — *Zeit. f. Phys.*, 1938, **108**, 523.
(38) P. Haglund. — *Ark. Mat. Ast. Fys.*, 1941, **28** A, 1.
(39) T. Hayasi. — *Univ. Sci. Rep.*, 1936, **25**, 661.
(40) T. Hayasi. — *Sci. Rep. Tohôku Univ.*, 1949, **33**, 123 et 183; *Sci. Rep. Tohôku Univ.*, 1950, **34**, 185.
(41) F. Hermann. — *Physica*, 1954, **20**, 801.
(42) D. J. Howarth. — *Proc. Roy. Soc.*, A 1953, **220**, 513.
(43) H. Hulubei. — *C. R.*, 1937, **205**, 440.
(44) H. Hulubei et Y. Cauchois. — *C. R.*, 1940, **211**, 316.
(45) H. Hulubei et Y. Cauchois. — *Disq. Math. Phys.*, 1941, **3-4**, **11**.
(46) J. El. Hussaini et S. T. Stephenson. — *Phys. Rev.*, 1958, **109**, 51.
(47) H. H. Johann. — *Zeit. f. Phys.*, 1931, **69**, 186.
(48) J. Korringa et C. H. Shaw. — *Techn. Rep.*, 1957, n° 6.
(49) F. Koster. — *Phys. Rev.*, 1955, **98**, 901.
(50) R. L. de Kronig. — *Zeit. f. Phys.*, 1931, **70**, 317; *Zeit. f. Phys.*, 1932, **75**, 191 et 468.
(51) H. M. Krutter. — *Phys. Rev.*, 1935, **38**, 664.
(52) A. Larsson. — Dissertation, Uppsala, 1929.
(53) A. Lemasson. — Diplôme, 1949.
(54) H. Lowery, H. Wilkinson et D. L. Smare. — *Proc. Phys. Soc.*, 1937, **49**, 345.
(55) A. Lucasson-Lemasson. — *C. R.*, 1956, **242**, 3059.
(56) A. Lucasson-Lemasson. — *C. R.*, 1957, **245**, 1794.
(57) A. Lucasson-Lemasson. — *C. R.*, 1958, **246**, 94.
(58) C. Mande. — *Thèse Paris*, 1958.
(59) P. Michel. — *Ann. Phys.*, 1956, **1**, 719.

(60) J. Morlet. — *Bull. Acad. Roy. Belgique*, 1953, **39**, 205.
(61) N. F. Mott. — *Phil. Mag.*, 1936, **22**, 287; *Proc. Phys. Soc.*, 1937, **49**, 354.
(62) N. F. Mott et H. Jones. — *The theory of the properties of metals and alloys*. Clarendon Press, 1938.
(63) Muhlbach. — *Z. Wiss. Photog.*, 1937, **36**, 269.
(64) I. Ia. Nikiforov. — *Izv. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 1957, **21**, 1362.
(65) L. Obert et J. A. Bearden. — *Phys. Rev.*, 1938, **54**, 1000.
(66) L. G. Parratt. — *Rev. Sci. Inst.*, 1935, **6**, 387.
(67) L. G. Parratt, G. H. Hempstead et E. L. Jossem. — *Phys. Rev.*, 1957, **105**, 1228.
(68) L. G. Parratt. — *Rev. Mod. Phys.*, 1959, **31**, 616.
(69) W. B. Pearson. — *Handbook of Lattice spacings*. Pergamon Press, 1958.
(70) McPherson. — *Proc. Phys. Soc.*, 1939, **52**, 210.
(71) E. W. Pugh, B. R. Coles, A. Arrott et J. E. Goldman. — *Phys. Rev.*, 1957, **105**, 814.
(72) S. Raimes. — *Phil. Mag.*, 1954, **45**, 727.
(73) J. Rayne. — *Phys. Rev.*, 1957, **108**, 22.
(74) J. Rayne. — *Phys. Rev.*, 1958, **112**, 1125.
(75) F. K. Richtmyer, S. W. Barnes et R. Ramberg. — *Phys. Rev.*, 1934, **46**, 843.
(76) S. Robin-Kandare. — *J. Phys. Rad.*, 1959, **20**, 569.
(77) A. Sandström. — *Nova Act. Reg. Soc. Sc. Uppsala*, 1935, **9**, n° 11.
(78) M. Sawada, K. Tsutsumi et T. Shiraiwa. — *J. Phys. Soc. Jap.*, 1955, **10**, 464.
(79) T. Shiraiwa, T. Ishimura et M. Sawada. — *J. Phys. Soc. Jap.*, 1957, **12**, 788.
(80) K. Siegbahn. — *Spektroskopie der Röntgenstrahlen*, 1931.
(81) H. W. B. Skinner et J. E. Johnston. — *Proc. Phys. Soc.*, A 1937, **161**, 420.
(82) H. W. B. Skinner, T. G. Bullen et J. E. Johnston. — *Phil. Mag.*, 1954, **45**, 1070.
(83) J. Smit. — *Thèse Leiden*, 1956.
(84) R. Smoluchowski. — Dissertation, Groningen, 1935.
(85) H. Sørum. — D. K. N. V. S., *Forhandlinger*, 1947, **19**, 44.
(86) S. Tibbs. — *Proc. Cam. Phil. Soc.*, 1938, **34**, 89.
(87) D. H. Tomboulian et D. E. Bedo. — *Phys. Rev.*, 1956, **104**, 590.
(88) D. H. Tomboulian, D. E. Bedo et W. M. Neupert. — *J. Phys. Chem. Sol.*, 1957, **3**, 282.
(89) J. J. Trillat et N. Takahashi. — *Rev. Metal.*, 1953, **6**, 427.
N. Takahashi et K. Mihama. — *Act. Met.*, 1957, **5**, 159.
(90) J. J. Trillat, L. Tertian et A. Fourdeux. — *Le vide*, 1956, n° 64, 190.
(91) Wainfar et H. Hommel. — *Bull. Am. Phys. Soc.*, 1958, série III, 192.
(92) A. Weil. — *C. R.*, 1948, **227**, 202.

Imprimé avec les *Annales de Physique*. *Le Gérant* : G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1960, 2e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 3380, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 4086. — 4-1960.

ÉTUDES EXPÉRIMENTALES SUR LA LUMINESCENCE DE L'IODURE DE CADMIUM ACTIVÉ PAR LE PLOMB [1]

Par NGUYÊN CHUNG-TÚ

INTRODUCTION

Historique. — En 1951, S. Schlivitch (35), complétant des travaux de A. Kutzelnigg et J. T. Randall (31, p. 627), décrivait la luminescence de mélanges intimes d'iodure de cadmium et d'iodure de plomb excités non seulement par les rayons ultraviolets, mais aussi par les rayons cathodiques, X ou α.

Il donnait des indications, surtout qualitatives, sur leur préparation, sur l'influence de la quantité de plomb, de la chaleur et de l'humidité, sur l'intensité de la lumière émise dont il indiquait le maximum spectral et sur l'ordre de grandeur de son seuil d'excitation. Son but était de préparer des écrans luminescents et il n'a pas continué l'étude de ces produits.

Celle-ci a été entreprise par G. Monod-Herzen, au Vietnam, de 1952 à 1955 (16).

Pour préciser la nature des corps à étudier, il a observé au microscope le comportement d'un monocristal d'iodure de plomb sur lequel se déposent par évaporation d'une goutte de solution aqueuse, des cristaux d'iodure de cadmium : à la lumière de Wood, on voit ce sel s'illuminer partout où il touche le cristal d'iodure de plomb. Sa luminescence se produit non seulement sur les faces des cristaux d'iodure de cadmium, mais aussi en profondeur, sur des épaisseurs très variables. Il a préparé, par fusion des deux iodures, un produit luminescent dans la masse. Ces travaux ont montré que deux formes distinctes de produit luminescent pouvaient être formées.

L'un de ces corps contient peu de plomb, il présente une lumines-

(1) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Rennes pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences physiques.

cence jaune faible ; ce corps est stable, il se dissout et recristallise par évaporation sans subir de changements.

L'autre composé, plus riche en plomb, présente une forte luminescence jaune, les cristaux se décomposent dans l'eau froide avec précipitation d'iodure de plomb et la solution filtrée fournit par évaporation des cristaux du premier type.

A part ces auteurs, la littérature ne mentionne pas, à ma connaissance, d'autres travaux sur cette luminescence. Elle signale seulement les travaux sur les spectres d'absorption de l'iodure de plomb et ceux de l'iodure de cadmium par Hans Fesefeldt en 1930 (9), par Gross et Kapliansky en 1955 (11) et enfin ceux de S. Nikitine et G. Perny sur l'iodure de plomb à partir de 1954 (29).

Dans le domaine de la chimie, A. Mosnier a décrit une combinaison d'iodure de cadmium et d'iodure de plomb, obtenue par voie humide (25) et L. Losana (15) a étudié par voie sèche le système formé par ces deux sels. Ni l'un ni l'autre de ces auteurs ne mentionnent la luminescence de ces produits.

Plan du travail. — Ce qui suit résume des recherches dont le but était de réunir un certain nombre de faits expérimentaux quantitatifs indispensables comme point de départ d'une théorie de ces phénomènes. Cette théorie n'est qu'ébauchée dans ce travail, car le domaine exploré s'est montré à la fois trop complexe et trop étendu pour que les faits recueillis actuellement permettent d'élaborer à son sujet une théorie d'ensemble. Les hypothèses paraissant les plus probables ont été indiquées au fur et à mesure.

Commençant une étude quantitative de ces phénomènes, il était avant tout nécessaire de préciser les modes de préparation des produits employés : la première partie de ce travail y est consacrée. La seconde étudie l'influence de la concentration en iodure de plomb sur la lumière émise alors que la troisième étudie ses variations sous l'influence de la température.

CHAPITRE PREMIER

Préparation des produits activés.

Lors de ses premiers travaux, S. Schlivitch, comme ses prédécesseurs, broyait dans un mortier un mélange de nitrate de plomb et d'iodure de cadmium, qu'il utilisait ensuite tel quel ; par la suite, il a utilisé le mélange de solutions dans l'eau ou l'acétone de ces deux sels. Les corps obtenus n'avaient pas une composition définie. Il en est de même

des produits obtenus par G. Monod-Herzen par voie sèche car l'iodure de cadmium subit un début de décomposition lors de sa fusion.

Il nous restait donc à utiliser systématiquement la voie humide, c'est-à-dire entreprendre l'étude des résultats fournis par le mélange de solutions de concentrations déterminées des deux corps . l'évaporation devant conduire soit à un produit homogène, soit à des mélanges microcristallins où une quantité connue d'activateur serait uniformément répartie dans la masse totale.

Solubilité de l'iodure de plomb dans des solutions d'iodure de cadmium (21). — **Principe.** — Le comportement des solutions des deux sels, lors de leur mélange, est dominé par la grande diminution de solubilité dans l'eau de l'iodure de plomb en présence d'iodure de cadmium.

En ajoutant goutte à goutte une solution du premier de ces sels à une solution du second, on obtient un précipité jaune, caractéristique, d'iodure de plomb : on a donc la possibilité de déterminer par volumétrie la solubilité cherchee, ce qui fournit avec moins de difficultés expérimentales, une précision égale à celle des méthodes pondérales.

En exécutant ces mesures à température constante avec des solutions d'iodure de cadmium de différentes concentrations puis en les répétant à d'autres températures, on obtient un réseau d'isothermes de solubilité.

Mode opératoire. — L'appareil utilisé est le thermostat « Thermomix » de la Maison « Braun-Melsungen » qui permet de maintenir l'eau à une température constante à 0°,05 C près. Les éprouvettes contenant les solutions des deux sels sont plongées dans le bain contenu dans un récipient en verre, un éclairage latéral (fourni par un projecteur de microscope) permet de déceler facilement le précipité d'iodure de plomb dont les particules jaunes sont particulièrement brillantes. A l'aide d'un diaphragme à iris, on donne au faisceau lumineux cylindrique provenant de la lampe un diamètre légèrement inférieur au diamètre du tube à essais contenant la solution d'iodure de cadmium, de sorte que, quand on observe dans la direction du faisceau, seul le liquide contenu dans le tube est vivement éclairé. La précision est de l'ordre d'une demi-goutte de petite pipette (1/60 cm^3 soit un poids d'iodure de plomb ne dépassant pas 10^{-5} g).

Par ailleurs, l'iodure de plomb se dissout très lentement dans l'eau, surtout à des températures peu élevées, les résultats risquent donc d'être erronés si on n'attend pas suffisamment longtemps.

TABLEAU I

Expériences à 15° C.

Solution CdI_2 saturée à 15° C	Volume d'eau ajoutée	Solution PbI_2 sat. 15° ajoutée jusqu'à précipitation	Volume total	Concentration en CdI_2 rapportée à la saturation à 15°	Degré de saturation de PbI_2 rapporté à la saturation à 15° C
2,00 cm³	0 cm³	0,43 cm³	2,43 cm³	0,82	0,18
1,60 »	0,40 »	0,32 »	2,32 »	0,69	0,14
1,20 »	0,80 »	0,25 »	2,25 »	0,53	0,11
0,80 »	1,20 »	0,14 »	2,14 »	0,37	0,065
0,40 »	1,60 »	0,07 »	2,07 »	0,20	0,033

Résultats obtenus. — Les tableaux précédent et suivants donnent les résultats numériques obtenus. Pour chaque température, on part d'une solution d'iodure de cadmium et d'une solution d'iodure de plomb saturées à cette température ou à une température inférieure. Pour faciliter la comparaison des résultats, ceux-ci sont tous rapportés à la saturation à 15° C dans les deux colonnes de droite des tableaux.

TABLEAU II

Expériences à 25° C.

Solution CdI_2 saturée à 15° C	Volume d'eau ajoutée	Solution PbI_2 sat. 15° ajoutée jusqu'à précipitation	Volume total	Concentration en CdI_2 rapportée à la saturation à 15°	Degré de saturation de PbI_2 rapporté à la saturation à 15° C
2,00 cm³	0 cm³	0,63 cm³	2,63 cm³	0,76	0,24
1,60 »	0,40 »	0,53 »	2,53 »	0,63	0,21
1,20 »	0,80 »	0,37 »	2,37 »	0,49	0,15
0,80 »	1,20 »	0,27 »	2,27 »	0,35	0,12
0,40 »	1,60 »	0,13 »	2,13 »	0,19	0,065

TABLEAU III

Expériences à 35° C.

Solution CdI_2 saturée à 15° C	Volume d'eau ajoutée	Solution PbI_2 sat. 15° ajoutée jusqu'à précipitation	Volume total	Concentration en CdI_2 rapportée à la saturation à 15°	Degré de saturation de PbI_2 rapporté à la saturation à 15° C
2,00 cm³	0 cm³	0,40 cm³ (sat. 35°)	2,40 cm³	0,84	0,32
2,00 »	0 »	0,81 » (sat. 15°)	2,81 »	0,71	0,29
1,60 »	0,40 »	0,66 » »	2,66 »	0,60	0,25
1,20 »	0,80 »	0,47 » »	2,47 »	0,47	0,20
0,80 »	1,20 »	0,34 » »	2,34 »	0,34	0,145
0,40 »	1,60 »	0,22 » »	2,22 »	0,18	0,10
0,20 »	1,80 »	0,16 » »	2,16 »	0,09	0,07

Représentation graphique. — Pour représenter graphiquement les résultats obtenus, la méthode suivante a été choisie :

A une température donnée, soit N le volume en centimètres cubes de la solution d'iodure de cadmium de concentration déterminée et n celui de la solution d'iodure de plomb titrée. Les concentrations de

TABLEAU IV

Expériences à 45° C.

Solution CdI_2 saturée à 15° C	Volume d'eau ajoutée	Solution PbI_2 sat. 15° ajoutée jusqu'à précipitation	Volume total	Concentration en CdI_2 rapportée à la saturation à 15°	Degré de saturation de PbI_2 rapporté à la saturation à 15° C
2,00 cm³	0 cm³	0,56 cm³ (sat. 35°)	2,56 cm³	0,78	0,40
2,00 »	0 »	1,24 » (sat. 15°)	3,24 »	0,63	0,37
1,60 »	0,40 »	0,94 » »	2,94 »	0,54	0,32
1,20 »	0,80 »	0,65 » »	2,65 »	0.45	0,25
0,80 »	1,20 »	0,56 » »	2,56 »	0,31	0,22
0,40 »	1,60 »	0,47 » »	2,47 »	0,16	0,19
0,20 »	1,80 »	0,24 » »	2,24 »	0,095	0,11

TABLEAU V

Expériences à 55° C.

Solution CdI_2 saturée à 15° C	Volume d'eau ajoutée	Solution PbI_2 ajoutée jusqu'à précipitation	Volume total	Concentration en CdI_2 rapportée à la saturation à 15°	Degré de saturation de PbI_2 rapporté à la saturation à 15° C
2,00 cm³	0 cm³	0,42 cm³ (sat. 55°)	2,42 cm³	0,82	0,55
3,00 »	0 »	0,80 » (sat. 45°)	3,80 »	0,79	0,53
2,00 »	0 »	1,30 » (sat. 15°)	3,30 »	0,61	0,40
1,60 »	0,40 »	1,10 » (sat. 15°)	3,10 »	0,52	0,35
1,20 »	0,80 »	0,90 » (sat. 15°)	2,90 »	0,42	0,31
0,80 »	1,20 »	0,70 » (sat. 15°)	2,70 »	0,30	0,26
0,40 »	1,60 »	0,50 » (sat. 15°)	2,50 »	0,16	0,20
0,20 »	1,80 »	0,40 » (sat. 15°)	2,40 »	0,085	0,16

chacun de ces sels dans la solution finale sont respectivement proportionnelles à :

$$N/(N + n) \qquad n/(N + n).$$

Prenons alors deux axes rectangulaires sur chacun desquels, afin de simplifier les calculs et le graphique, l'unité représente la concentra-

TABLEAU VI

Expériences à 65° C.

Solution CdI_2 saturée à 15° C	Volume d'eau ajoutée	Solution PbI_2 ajoutée jusqu'à précipitation	Volume total	Concentration en CdI_2 rapportée à la saturation à 15°	Degré de saturation de PbI_2 rapporté à la saturation à 15° C
3,00 cm³	0 cm³	0,70 cm³ (sat. 65°)	3,70 cm³	0,81	0,72
3,00 »	0 »	0,80 » (sat. 55°)	3,80 »	0,79	0,67
3,00 »	0 »	1,00 » (sat. 45°)	4,00 »	0,75	0,63
2,40 »	0,60 »	0,60 » (sat. 65°)	3,60 »	0,67	0,64
3,00 »	0 »	2,80 » (sat. 15°)	5,80 »	0,52	0,49
2,40 »	0,60 »	2,30 » (sat. 15°)	5,30 »	0,45	0,44
1,80 »	1,20 »	1,63 » (sat. 15°)	4,63 »	0,37	0,35
1,20 »	1,80 »	1,60 » (sat. 15°)	4,60 »	0,26	0,34
0,60 »	2,40 »	1,30 » (sat. 15°)	4,30 »	0,14	0,30
0,30 »	2,70 »	2,00 » (sat. 15°)	5,00 »	0,06	0,40
0,15 »	2,85 »	2,25 » (sat. 15°)	5,25 »	0,03	0,43

ion de chacune des deux solutions saturées à cette température. On voit que : $x = N/(N + n)$ et $y = n/(N + n)$:

$$x + y = 1$$
$$y = 1 - x.$$

Si l'on part d'une solution d'iodure de cadmium saturée, au début le la mesure on est en B (fig. 1) et l'adjonction de gouttes successives le la solution d'iodure de plomb fait parcourir sur la droite BA une certaine longueur dépendant de n/N : or, N étant une constante, on peut graduer en n le segment BA où A est un point asymptotique. Pour une certaine valeur de n la précipitation d'iodure de plomb se produit, ce qui nous donne un point P. En recommençant l'opération à partir de concentrations différentes d'iodure de cadmium, on obtient des points P_1, P_2 ..., etc., et, en joignant ces points, une branche de courbe qui sera celle de la solubilité de l'iodure de plomb dans les solutions d'iodure de cadmium à la température choisie.

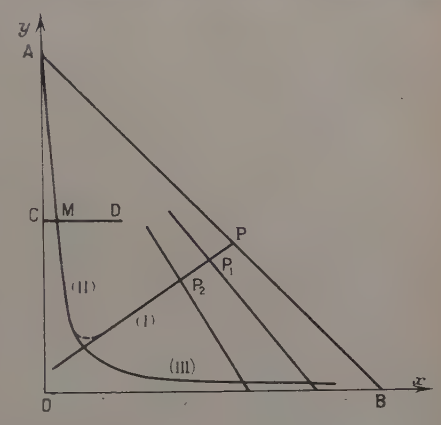


Fig. 1. — Représentation graphique de la solubilité de l'iodure de plomb dans des solutions aqueuses d'iodure de cadmium.

D'autre part, cette courbe doit passer par A car ce point correspond à la solubilité de l'iodure de plomb dans une solution d'iodure de cadmium de concentration nulle. La branche I qui paraît tendre vers l'origine remonte donc (branche II) pour une concentration suffisamment faible d'iodure de cadmium, et tend vers A. Autrement dit, chaque isotherme se compose de deux branches réunies par un minimum. La branche de gauche est pratiquement rectiligne étant donnée la forte diminution de la solubilité de l'iodure de plomb en présence d'ions d'iode.

Quoique les branches de gauche n'intéressent pas directement la suite de ce travail elles ont une importance théorique. Voici quelques indications les concernant.

Pour déterminer expérimentalement les points de ces branches II, on peut partir de solutions d'iodure de cadmium de plus en plus diluées (voir fig. 1) et ajouter goutte à goutte une solution d'iodure de plomb. On peut aussi opérer comme suit : à une température donnée, versons v cm³ de solution d'iodure de plomb saturée dans un volume

égal de solution d'iodure de cadmium de concentration connue. On se trouve alors sur la droite CD parallèle à l'axe des x et à égale distance de O et de A. Cherchons le point de rencontre M de la branche de gauche avec CD. S'il y a précipitation c'est que nous sommes sur MD. S'il n'y a pas précipitation, nous sommes sur CM. On peut, en faisant varier la concentration de la solution d'iodure de cadmium, déterminer M. L'abscisse de ce point est la moitié de la concentration initiale de la solution d'iodure de cadmium.

Le tableau suivant donne pour différentes isothermes l'abscisse du point M.

TABLEAU VII

Températures	Concentration de la solution de CdI_2 provoquant la précipitation de PbI_2	Abscisse de M
15° C	1/950	1/1 900
25	1/250	1/500
35	1/150	1/300
45	1/85	1/170
55	1/40	1/80
65	1/13	1/26

On détermine de façon analogue d'autres points de cette branche II.

L'examen du réseau d'isothermes (fig. 2) montre que jusqu'à 50° C environ, les solubilités correspondant à des solutions d'iodure de cadmium de concentration égale ou supérieure au cinquième de la saturation sont représentées par des droites, dont les pentes sont proportionnelles au rapport, à la température considérée, des concentrations de saturation dans l'eau pure de chacun des deux iodures ; c'est ce que montre la figure 3 où, d'une part, les abscisses des points des isothermes 25° C, 35° C, 45° C ... ont été multipliées respectivement par le rapport de la concentration de saturation de l'iodure de cadmium à 15° aux concentrations de saturation de cet iodure à 25° C, 35° C, 45° C, et, d'autre part, les ordonnées ont été multipliées respectivement par le rapport de la concentration de saturation de l'iodure de plomb à 15° aux concentrations de saturation de cet iodure à 25° C, 35° C, 45° C.

Cette transformation rend sensiblement parallèles les droites primitivement divergentes.

La figure 2 montre que les cristaux obtenus par évaporation totale de la solution auront sensiblement la même composition si on opère aux environs de 15° C (la branche de droite de cette isotherme passe très près de l'origine), alors que pour des températures supérieures, la même opération donnera pour une même préparation des cristaux qui

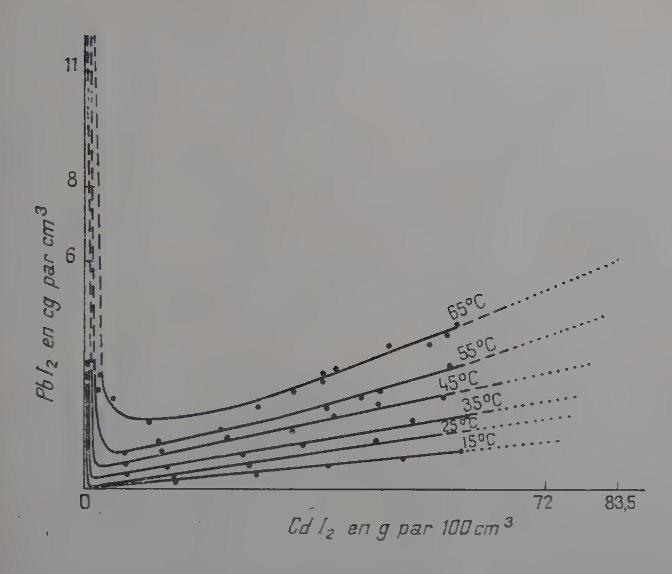


Fig. 2. — Solubilités de l'iodure de plomb dans des solutions aqueuses d'iodure de cadmium à différentes températures.

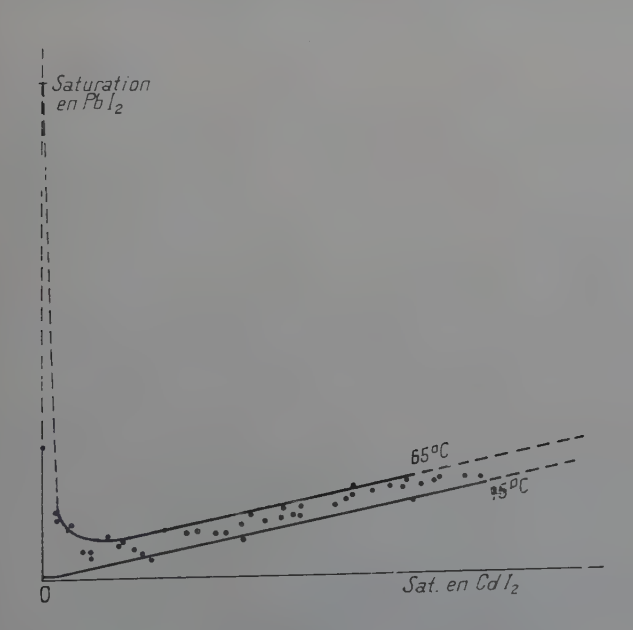


Fig. 3. — Solubilité en coordonnées réduites.

seront plus riches en iodure de plomb que ceux qui précipitent ultérieurement. Dans ces cas, on n'obtiendra de cristaux de composition pratiquement uniforme que si on opère par cristallisation fractionnée (par évaporation ou par refroidissement).

Au delà de 50° C la branche de droite de la courbe de solubilité s'incurve vers le haut, ce qui laisse supposer l'entrée en jeu ou du moins l'importance croissante d'un nouveau phénomène.

Essai d'interprétation théorique. — *a*) L'allure générale du réseau d'isothermes correspond au fait que l'iodure de plomb est beaucoup plus soluble dans l'eau à chaud qu'à froid.

b) La loi d'action de masse fait prévoir la rétrogradation de la solubilité de l'iodure de plomb en présence d'un autre iodure ionisé, mais dans le cas où cette action ionique ne serait accompagnée d'aucune activité chimique, la courbe représentative devrait avoir une allure hyperbolique, la branche II étant suivie par une branche telle que III. Or, l'expérience montre que c'est la branche I qui est parcourue : elle révèle une solubilité supplémentaire qui paraît révéler la formation d'un complexe (ou de plusieurs).

c) L'allure d'abord rectiligne des branches de droite des isothermes correspondant aux températures inférieures à 50° C, leur courbure pour les températures supérieures, nous font penser, en effet, que deux complexes au moins peuvent être envisagés.

Conclusion. — La connaissance du réseau d'isothermes de solubilité de l'iodure de plomb dans des solutions d'iodure de cadmium à différentes concentrations et différentes températures, permet de préciser certains procédés de préparation et renforce l'hypothèse de l'existence de deux complexes luminogènes.

Application à la préparation de poudres homogènes. — L'étude précédente conduit à deux méthodes possibles mais présentant chacune des inconvénients :

La première (évaporation totale) ne convient que pour des poudres d'iodure de cadmium de concentrations inférieures ou égales $1.2 \cdot 10^{-4}$ en iodure de plomb et la seconde (cristallisation fractionnée) exige un matériel considérable et des manipulations laborieuses. Dans un cas comme dans l'autre, il n'est pas possible de s'assurer à l'avance de la composition du produit obtenu, ce qui est un grave obstacle en raison de la difficulté des dosages aux très faibles concentrations. L'analyse chimique ordinaire n'est pas utilisable dans ce cas ; nous nous en sommes assurés ; la polarographie nous a fourni quelques renseignements intéres-

sants [1], mais c'est de l'utilisation de plomb radioactif que l'on peut attendre les meilleurs résultats. N'étant pas en mesure d'utiliser cette méthode de choix, nous avons dû trouver un procédé permettant d'obtenir un produit de composition bien déterminée et variable dans de très larges limites, qui se rapproche des deux méthodes connues et qui, utilisé pour de faibles concentrations, fournit l'homogénéité prévue par l'étude des solubilités.

Le broyage de l'ensemble des cristaux provenant d'une même préparation fournit bien une poudre moins hétérogène mais on risque alors de modifier et la structure de la poudre et sa luminescence, et cela à des degrés inconnus, ce qui rend illusoire la comparaison des résultats obtenus avec des préparations différentes (38).

H. Mulot (22) a mis au point une méthode de la préparation qui s'est montrée utile dans le cas de fortes concentrations en activateur : il broyait le mélange des deux iodures CdI_2 et PbI_2 *dans l'alcool éthylique* et a obtenu des poudres homogènes.

Dernièrement, Jean Lascombe (14) a obtenu des complexes carbonates du cobalt homogènes et finement divisés en mettant l'échantillon en suspension dans le tétrachlorure de carbone au moyen d'un vibreur et de billes d'acier, puis en évaporant sous vide le « liquide support ».

Indépendamment de cet auteur, j'ai utilisé avec de bons résultats l'évaporation d'une solution limpide des deux sels maintenue en mouvement par un agitateur électromagnétique à vitesse réglable. Si l'agitation est poursuivie jusqu'à dessiccation, on obtient une poudre fine qui se révèle très homogène en lumière de Wood.

Une vingtaine de produits ont été ainsi préparés en utilisant l'eau comme solvant ; dans une seconde série de préparations, l'eau a été remplacée par l'acétone qui a l'avantage d'être plus volatile.

CHAPITRE II

Variation de la luminescence avec la concentration en activateur.

Luminescence de l'iodure de plomb, de l'iodure de cadmium et de celui-ci activé par le premier (27). — Chacun des deux iodures utilisés est luminescent quand il est excité par la lumière de Wood.

[1] Des dosages polarographiques de nos poudres ont été faits par Mme Laforgue, Laboratoire d'Electrochimie, à Bellevue et par le Laboratoire de M. H. Moureu, à Paris.

Les spectres d'émission de l'iodure de plomb ont été enregistrés à 77° K et 4° K par S. Nikitine et G. Perny (29) d'une part, et d'autre part à 93° K par V. A. Arkhanguelskaïa et P. P. Feofilov (1). Le spectre se compose d'une très large bande ayant trois maxima vers 6 700, 5 150 et 4 970 Å. D'après Nikitine et Perny l'excitation ultra-violette correspondrait au transfert d'électrons de la bande de valence dans la bande de conduction et à la formation d'excitons. Ces excitons polariseraient ensuite le réseau. L'émission se produirait alors à partir de niveaux d'excitons polarisés lors de la recombinaison des trous et des électrons.

La luminescence de l'iodure de cadmium a été signalée par G. Monod-Herzen (17). A 20° C, elle se compose d'une seule bande dissymétrique s'étendant de 4 100 à 6 300 Å avec un maximum vers 4 900 Å.

Cette luminescence pourrait être attribuée à l'action des impuretés de l'échantillon ou à l'excès de l'un des constituants, soit sous forme de cadmium interstitiel, soit de vacances iode ou cadmium, fonctionnant comme centres luminogènes, par analogie avec celle d'Ewles Kröger des corps luminescents conventionnels. L'hypothèse de l'excès de cadmium dans le réseau d'iodure de cadmium est corroborée par le fait que ce métal se dissout dans une solution de son iodure.

D'autre part, les vacances pourraient se former spontanément pendant la cristallisation ou après celle-ci par exemple par l'action de phonons sur le cristal déjà formé (10). Cette hypothèse est renforcée par l'analyse spectroscopique hertzienne de moyenne fréquence qui nous a révélé une conductibilité appréciable du sel desséché sous vide de 10^{-4} mm de mercure.

Enfin, dans le cas de cristaux mixtes d'iodure de cadmium et d'iodure de plomb, l'étude a été faite au spectrophotomètre Lerès par G. Monod-Herzen.

L'introduction d'iodure de plomb dans l'iodure de cadmium produit un déplacement du maximum du vert vers le jaune (5 600 Å) et une augmentation de la luminescence : celle-ci est multipliée par 9 pour une concentration d'activateur de l'ordre de 10^{-4}. L'augmentation de la concentration d'activateur jusqu'à 100 fois sa valeur première est sans action sur la longueur d'onde du maximum mais produit une forte augmentation de la luminescence : un optimum est probable pour des concentrations voisines de 1 p. 100 (23).

Toutes ces luminescences sont liées au réseau cristallin car les solutions correspondantes ne manifestent aucune activité.

Dispositif expérimental (28). — Le montage employé est schématisé par les figures 4, 5 et 6.

Dans une boîte 20 × 35 × 40 cm, étanche à la lumière parasite venant de l'extérieur mais où l'air peut circuler librement, grâce à des trous percés en chicane dans la double paroi, se trouve la source constituée

par deux lampes de Wood, Philips WHP 125, S_1 et S_2, dont la lumière est renvoyée, grâce à deux miroirs cylindriques en aluminium convenablement disposés, M_1 et M_2, vers la préparation placée sur le porte-échantillon (fig. 4).

L'émission de la poudre est renvoyée par un miroir plan incliné à 45°, à travers une lentille convergente L et un filtre F, sur la photocathode C du photomultiplicateur placé *horizontalement* dans son enve-

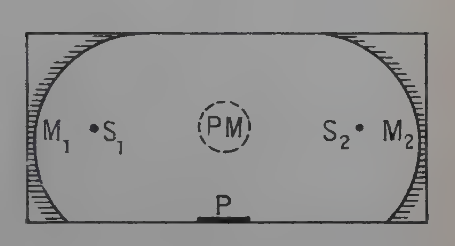


Fig. 4. — M_1 et M_2 : miroirs cylindriques en aluminium dont les génératrices sont perpendiculaires au plan de la figure.

S_1 et S_2 : arcs au mercure (perpendiculaires au plan de la figure) à l'intérieur des ampoules en verre de Wood.

P. M. : ouverture qui permet la communication de la boîte avec le photomultiplicateur situé derrière et perpendiculaire au plan de la figure.

loppe en afcodur blindé et noirci, disposée *en dehors* de la boîte (fig 5). La lentille est placée de telle façon que l'image de la préparation se forme sur la photocathode. Le filtre est un filtre interférentiel fourni par la Maison Vide-Optique-Mécanique, du type WS, transparent à la teinte du maximum de luminescence déterminé par spectrophotométrie. D'autre part, le filtre, serti dans un tube cylindrique, entre la lentille

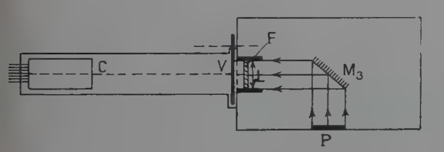


Fig. 5. — Disposition du photomultiplicateur et du fluoroscope.

et l'obturateur, reste à l'abri de l'influence des facteurs physiques ambiants (34).

L'ouverture qui permet la communication entre la boîte et l'enveloppe du photomultiplicateur peut être fermée par un volet V en forme de secteur circulaire mobile autour d'un axe parallèle à l'axe optique du dispositif (fig. 6).

Ce dispositif présente les deux particularités suivantes :

1) La position du photomultiplicateur est telle que, même si l'échantillon étudié est porté à une température voisine de 200° C, la photo-

cathode ne subisse pas d'élévation appréciable de sa température, ce qui augmenterait le courant d'obscurité (33).

2) L'obturateur du tube photomultiplicateur est instantanément escamotable, ce qui permet, avant et après chaque mesure, de vérifier le courant d'obscurité d'une part, et d'autre part de conserver le photomultiplicateur dans l'obscurité entre les séries de mesure et, pendant celles-ci, d'exposer la photocathode à la lumière juste le temps de faire la mesure. Dans ces conditions, le photomultiplicateur retrouvera très



Fig. 6. — *De gauche à droite* ; le photomultiplicateur, l'obturateur et le fluoroscope.

vite l'ancienne valeur de son courant d'obscurité. Effectivement, au cours de toutes nos expériences, 1/4 d'heure après la mise sous tension, l'intensité de ce courant atteint $2 \cdot 10^{-9}$ A et ne varie plus.

Les précautions suivantes ont été prises :

Le photomultiplicateur est mis sous tension 1/4 d'heure au moins avant l'expérience et l'on mesure le courant d'obscurité ; la poudre à étudier est divisée en trois parties, chacune est répartie uniformément en un cercle de 5 cm environ de diamètre sur du papier noir ; cette préparation est placée en P.

Puis on ouvre le volet V du photomultiplicateur et on allume les deux lampes S_1 et S_2. Un alternostat et un ampèremètre permettent de maintenir constant le courant dans le circuit d'alimentation. On suit le spot sur l'échelle du galvanomètre (galvanomètre AOIP sensible jusqu'à 10^{-9} A). Le spot part de zéro, au bout de 4 minutes environ, atteint la déviation maxima puis lentement revient en arrière. Cela est dû au fait que les lampes de Wood mettent environ 4 minutes pour atteindre leur état de régime mais en même temps les lampes dégagent de la chaleur ce qui, nous le verrons d'une façon détaillée au chapitre IV, atténue l'émission de la préparation. Au cours de ces premières minutes, la température augmente de 2° environ.

Après une expérience, on ferme le volet, éteint les lampes et attend que la température à l'intérieur du fluoroscope revienne à sa valeur initiale (on peut faire fonctionner un système de soufflerie pour chasser l'air chaud au dehors).

On recommence le même cycle d'opérations avec le deuxième puis le troisième échantillon de la préparation. Les écarts entre les trois résultats ne dépassent pas 1 ou 2 p. 100. D'autre part, pour avoir une idée sur le degré d'incertitude dans la préparation de la poudre, on répète l'expérience avec une nouvelle préparation correspondant au même rapport PbI_2/CdI_2 : les résultats obtenus sont égaux à 3 ou 4 p. 100 près.

Résultats. — Les résultats obtenus sont représentés par les courbes des figures 7 et 8, et peuvent se résumer en trois points :

1) Pour les très faibles concentrations moléculaires PbI_2/CdI_2 (je définis la concentration moléculaire d'une poudre comme étant le rapport du nombre des molécules de PbI_2 à celui des molécules de CdI_2) la luminescence augmente lentement et linéairement avec la quantité d'activateur PbI_2 :

Concentrations	Intensités (unités arbitraires expérience à 25° C)
2×10^{-4}	11
4	17
5	16
10	24
11	26

2) Pour des concentrations supérieures à 10^{-3} environ, la luminescence augmente plus rapidement :

Concentrations	Intensités
11	26
15	45
20	67
25	80
30	109
35	117
40	135
45	160

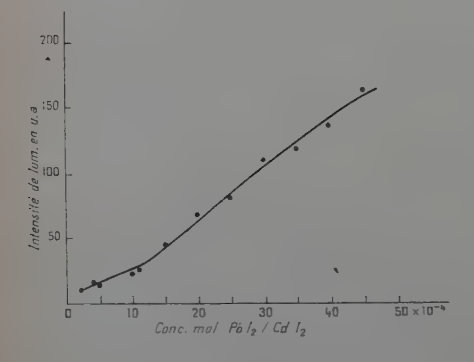


Fig. 7. — Variation de l'intensité de luminescence de $CdI_2(PbI_2)$ avec la concentration en PbI_2.

Dans cet intervalle de concentrations (voir courbe 7, branche de droite) l'isotherme s'incurve très légèrement vers le bas comme pour tendre vers un maximum d'intensité correspondant par conséquent à un optimum de concentration déjà signalé.

3) L'allure de la courbe précédente correspondant à 25° C se conserve quand on répète l'expérience à d'autres températures. Néanmoins, le maximum de courbure de la courbe est moins marqué et la courbure des branches de droite s'atténue encore davantage (fig. 8) ; le « coude » se produit à toutes les températures utilisées, au voisinage d'une concentration de 10^{-3} :

Concentrations	Intensités			
	35° C	45° C	55° C	65° C
2×10^{-4}	8	7	6	5
10	18	15	12	10
20	54	46	37	30
30	86	71	58	47
40	118	99	82	67

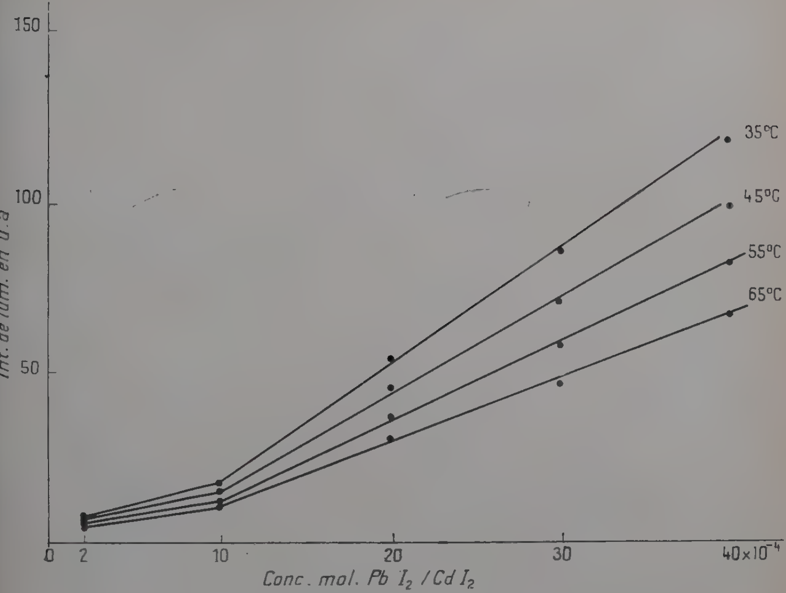


Fig. 8. — Variation de l'intensité de luminescence de $CdI_2(PbI_2)$ avec la concentration en PbI_2 et à différentes températures.

CHAPITRE III

Considérations théoriques sur les résultats précédents.

Spectres d'absorption de solutions aqueuses d'iodure de plomb, d'iodure de cadmium et de mélanges de ces solutions. — Nous avons essayé d'interpréter les faits recueillis en supposant qu'ils correspondaient à deux effets distincts.

Tout d'abord, pour vérifier cette hypothèse, nous avons cherché si, selon la suggestion de Pascal (30), des complexes existant à l'état solide pouvaient subsister en solution. Pour cela, les spectres d'absorption de solutions aqueuses d'iodure de plomb, d'iodure de cadmium et de mélanges de ces solutions ont été enregistrés au spectrophotomètre Jouan (20).

Dans ce but, ont été préparées une solution contenant 70 g d'iodure de cadmium par 100 cm³ (solution A) et une solution contenant 0,05 g

d'iodure de plomb par 100 cm³ (solution B). D'autre part, pour que dans toutes les expériences la concentration d'iodure de cadmium restât la même, les prises d'essais suivantes ont été effectuées :

	cm³		cm³		
1re expérience. . .	10 A	+ 0 B	+	2 cm³ eau	
2e »	»	+ 0,2 B	+	1,8	»
3e »	»	+ 0,4 B	+	1,6	»
4e »	»	+ 0,8 B	+	1,2	»
5e »	»	+ 1,0 B	+	1,0	»
6e »	»	+ 1,2 B	+	0,8	»
7e »	»	+ 1,4 B	+	0,6	»
8e »	»	+ 1,6 B	+	0,5	»
9e »	»	+ 2,0 B	+	0,0	»

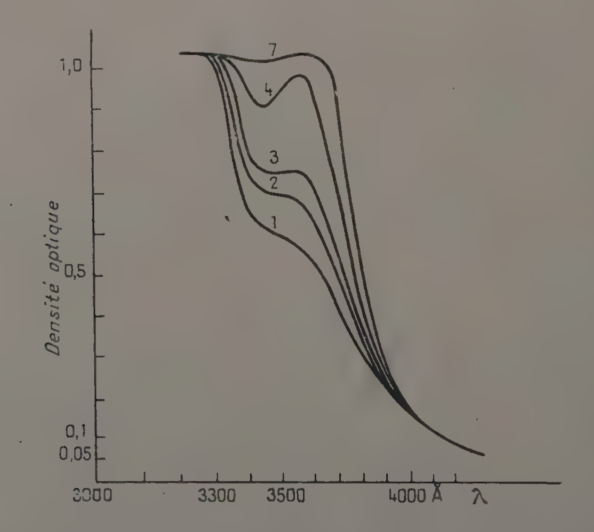


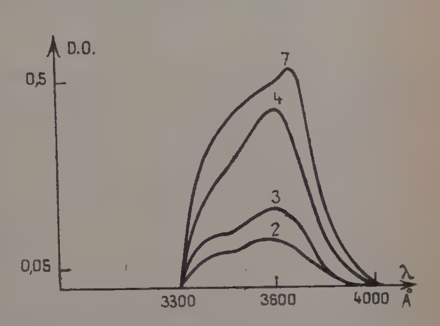
Fig. 9. — Spectres d'absorption de solutions aqueuses d'iodure de cadmium (1) et de mélanges de solutions d'iodure de cadmium et d'iodure de plomb (2, 3, 4, 7).

Sur la figure 9 sont représentées les courbes qui sont suffisamment espacées pour que le graphique soit clair et qui correspondent respectivement aux 1re, 2e, 3e, 4e et 7e expériences.

La figure 10 représente les différences entre l'absorption due à chacune des 2e, 3e, 4e et 7e solutions d'une part et d'autre part due à la 1re solution qui ne contient que l'iodure de cadmium.

Alors que des solutions beaucoup plus concentrées d'iodure de plomb sont entièrement transparentes dans cette région, l'influence de l'iodure de plomb est considérable en présence d'iodure de cadmium.

Fig. 10. — Différences entre l'absorption par chacune des 2e, 3e, 4e et 7e solutions d'une part et d'autre part par la 1re solution.



En admettant que l'émission la plus importante fournit une courbe symétrique, nous avons décomposé les courbes 10 en deux courbes simples, que nous pensons pouvoir faire correspondre à chacun des deux complexes (fig. 11 et suiv.).

Le début de cet effet près de 4 000 Å correspond au seuil d'excitation que nous avons déterminé directement : la fente d'un spectrographe Hilger à optique de quartz étant éclairée par une lampe à incandescence, le spectre est recueilli sur un verre dépoli ; on déplace alors un écran translucide de CdI_2 (Pb) parallèlement au verre dépoli du rouge vers le violet ; un micromètre gradué permet de constater que c'est vers 4 000 Å que commence la luminescence.

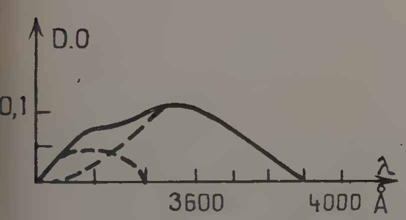


Fig. 11. — Décomposition de la courbe (2) de la figure 10 en deux courbes simples.

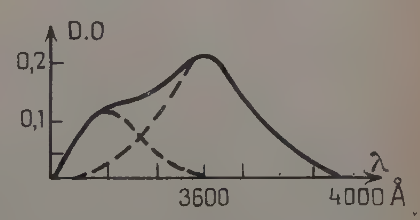


Fig. 12. — Décomposition de la courbe (3) de la figure 10 en deux courbes simples.

La position du maximum d'absorption supplémentaire apparaissant avec l'iodure de plomb au voisinage de la longueur d'onde de la plus forte raie du spectre de la lumière de Wood (3 650 Å) explique l'intensité de l'action excitatrice de cette lumière.

Remarquons enfin que la solution d'iodure de cadmium additionné

d'iodure de plomb n'est pas luminescente en lumière de Wood, cela n'implique pas que des complexes luminogènes en soient absents : il est possible que chacun d'eux soit entouré d'un cortège de molécules OH_2 qui absorbent la lumière excitatrice ou la lumière réémise. A ce sujet, nous avons remarqué, après Schlivitch, que la présence d'humidité, même faible, diminue considérablement la luminescence de nos produits.

Si donc des complexes des deux iodures existent en solution, il est permis de croire qu'ils existent dans nos poudres luminescentes.

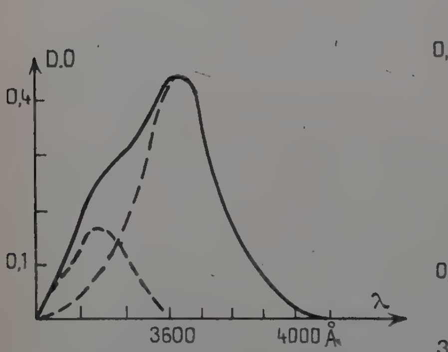


Fig. 13. — Décomposition de la courbe (4) de la figure 10 en deux courbes simples.

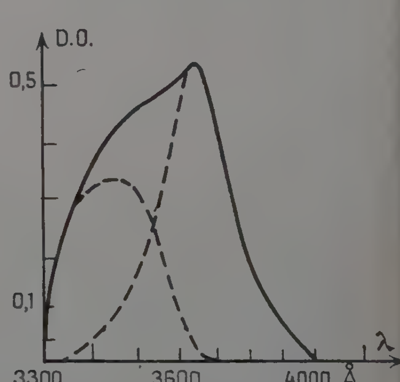


Fig. 13 *bis*. — Décomposition de la courbe (7) de la figure 10 en deux courbes simples.

Esquisse du mécanisme de la luminescence de CdI_2 (Pb). — On peut envisager le mécanisme de cette luminescence comme la résultante de deux actions successives quand on augmenterait progressivement le nombre des atomes de plomb présents.

1) Le réseau cristallin de l'iodure de cadmium présenterait des lacunes qui seraient progressivement comblées par des atomes de plomb, ce qui aurait pour double effet de faire disparaître la bande d'émission de l'iodure de cadmium et de faire apparaître celle du complexe. Ce « remplissage » est d'autant plus probable que les atomes de plomb et de cadmium ont la même valence, que leurs iodures cristallisent dans le même système hexagonal compact et que l'énergie réticulaire de l'iodure de plomb (572 kcal/mol) est légèrement inférieure à celle de l'iodure de cadmium (601 kcal/mol). Dans cette phase, les centres Pb (et les atomes qui leur seraient attachés) seraient assez éloignés pour ne pas agir les uns sur les autres : la luminescence serait simplement proportionnelle à leur concentration.

2) Pour des concentrations supérieures à 10^{-3} environ, toutes les

lacunes du réseau de l'iodure de cadmium étant déjà remplies, les nouveaux atomes de plomb se mettraient en position interstitielle et le rapprochement des atomes de plomb, ou des atomes de plomb et des atomes de cadmium, à des distances inférieures aux dimensions du réseau de l'iodure de cadmium permettent de croire qu'on obtiendrait alors de nouveaux centres luminogènes plus complexes et plus puissants.

Dans cette deuxième phase, on pourrait représenter l'intensité de luminescence en fonction de la concentration par la relation suivante, déjà établie par J. Perrin pour expliquer la variation, en fonction de la concentration, de la luminescence des liquides :

$$I = (\mathcal{C} - a)e^{-k(\mathcal{C}-a)}$$

où a est l'abscisse du point de rencontre avec l'axe des $\mathcal{C}$ de la branche de droite de la courbe de la figure 7 (18).

Evidemment, les deux phénomènes ne se produisent pas rigoureusement comme cela. Il est possible qu'*avant* la « saturation » du réseau de l'iodure de cadmium, un atome de plomb se mette en position interstitielle et par conséquent quand la concentration dépasse 10^{-3}, il se pourrait que des atomes de plomb viennent encore remplir des lacunes du réseau de l'iodure de cadmium.

Néanmoins, étant donné l'isomorphisme des deux iodures et les valeurs comparables des constantes des forces de liaison, entre le cadmium et l'iode d'une part, le plomb et l'iode de l'autre, il est peu probable que, tant qu'il y aura encore des lacunes dans le réseau — lacunes qui *localement* sont autant de charges négatives — un ion Pb^{++} se mette en position interstitielle. En tout cas, cette probabilité ne dépend pas de la concentration PbI_2/CdI_2. Ce qui en dépend, c'est la probabilité de l'événement au cours duquel un atome de plomb nouvellement venu se trouve séparé d'un des atomes de plomb déjà existants d'une distance inférieure aux dimensions du réseau. Cette probabilité P varie entre :

$$P_a = \frac{a^3 n}{V} \qquad \text{et} \qquad P_c = \frac{c^3 n}{V}$$

$a = 4{,}24$ Å et $c = 6{,}84$ Å étant les dimensions du réseau. n, le nombre d'atomes de plomb déjà existants dans le volume V d'iodure de cadmium utilisé.

On voit que, nulle dans l'iodure de cadmium pur, P augmente avec la concentration. Soit m la masse d'iodure de cadmium, D sa densité, on a :

$$V = \frac{m}{D}.$$

D'autre part, soit n' le nombre d'atomes de cadmium :

$$n' = \frac{m}{M} N$$

(M = masse molaire de CdI_2, N = nombre d'Avogadro) on en déduit :

$$V = \frac{m}{D} = \frac{n'M}{ND}$$

d'où :

$$P_a = \frac{a^3 nND}{n'M} = \frac{a^3 DN}{M} \times \frac{n}{n'} = K \frac{n}{n'}$$

$\frac{n}{n'}$ est précisément $\mathcal{C}$, c'est-à-dire la concentration PbI_2/CdI_2, tandis que la valeur de la constante K est facile à calculer puisqu'on connaît les valeurs de tous ses éléments.

D # 5.
M # 366.

$$K = \frac{(4{,}24 . 10^{-8})^3 \times 5 \times 6 . 10^{23}}{366} \# 0{,}7.$$

A la concentration 10^{-3}, en supposant les atomes de plomb régulièrement distribués dans le réseau de CdI_2, on peut calculer la distance entre deux atomes de plomb consécutifs.

Soit d cette distance, le volume v contenant un atome de plomb contient $1/\mathcal{C}$ atomes de cadmium (en négligeant le volume occupé par PbI_2, autrement dit si $\mathcal{C}$ est petit, ce qui est précisément le cas). Or, si W est le volume atomique de Cd, on a :

$$v = \frac{1}{\mathcal{C}} W = d^3$$

d'où :

$$d = K'\mathcal{C}^{-1/3}$$

en posant :

$$K' = \sqrt{W} = \left[\frac{M}{d \times N}\right]^{1/3} \# 5 \text{ Å}$$

en exprimant d en Å.

Pour la concentration 10^{-3}, $d = 5\ (10^{-3})^{-1/3} = 50$ Å.

Evidemment, c'est une distance moyenne. En admettant que les atomes de Pb se répartissent suivant la loi de Poisson puisqu'il s'agit d'une probabilité discontinue autour de la moyenne 50, nous obtenons la courbe classique bien connue.

Quelques considérations sur la composition des complexes. — A plusieurs reprises, nous avons suggéré pour interpréter le comportement particulier des corps étudiés, l'existence probable de deux luminogènes distincts : le premier — moins riche en plomb — se formerait

pour les faibles concentrations et se détruirait progressivement au profit du second — plus riche en plomb — à mesure que la concentration augmente, ou même subsisterait en même temps que lui.

Or, d'une part, A. Mosnier avait signalé, dès 1895, l'existence du complexe PbI_2, $2CdI_2$ et, d'autre part, Pascal, en 1956, a signalé l'existence dans des solutions aqueuses concentrées, de l'autocomplexe $Cd[CdI_4]$ ou CdI_2, CdI_2. La teinte jaunâtre des solutions aqueuses concentrées d'iodure de cadmium serait due probablement à l'ion CdI_4^{--} ainsi que le montre l'équation d'équilibre :

$$Cd[CdI_4] \rightleftarrows Cd^{++} + CdI_4^{--}$$

(l'ion Cd^{++} étant incolore).

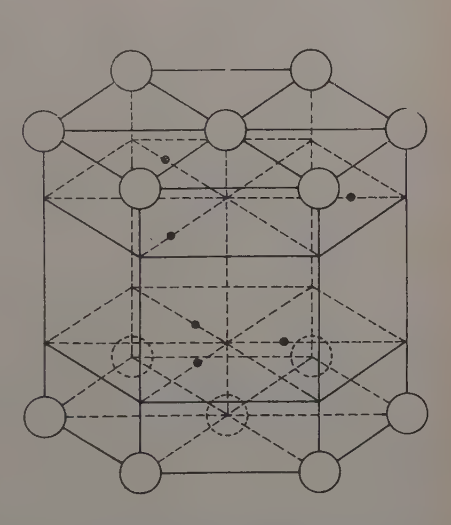




Fig. 14. — Trois molécules de CdI_2.

Cercles blancs : cadmium.

Points noirs : centres de I dont le diamètre est deux fois celui de Cd.

Ceci étant, la structure de l'iodure de cadmium est bien connue. La molécule CdI_2 occupe un prisme orthorhombique de 120° (fig. 14) : aux huit sommets se trouvent huit atomes de cadmium ; quatre aux sommets des angles de 60° ont chacun 1/12 de leur volume dans le prisme ; les quatre autres aux sommets des angles de 120° ont chacun 1/6 dans le prisme, au total il y a donc :

$$4 \times \frac{1}{12} + 4 \times \frac{1}{6} = 1 \text{ atome de cadmium dans le prisme ;}$$

d'autre part, il y a deux atomes iode de coordonnées :

$$\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, u \qquad \text{et} \qquad \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, -u$$

avec $u = 0,25$.

L'un des complexes serait-il $Cd[PbI_4]$? Le plomb — en position inter-stitielle — occuperait le centre du prisme. Ses deux iodes occuperaien les deux positions analogues à celles des deux iodes du cadmium.

Mais les mailles du réseau seraient alors naturellement fortemen déformées.

En ce qui concerne l'autre complexe PbI_2, $2CdI_2$, on pourrait l concevoir comme étant l'agglomération de deux molécules de CdI_2 e d'une molécule de PbI_2.

Deux atomes de plomb occuperaient les places des deux atomes d cadmium aux deux extrémités de l'axe de l'hexagone.

La vérification de la formule du dernier complexe a été faite en s basant sur les isothermes de solubilité de l'iodure de plomb dan des solutions d'iodure de cadmium (cf. chap. Ier) et en s'inspirant d la méthode appliquée par Bodländer et Fittig (2) à la recherche d complexe formé par le chlorure d'argent dans l'eau ammoniacale.

On peut donner à l'ion complexe — si jamais il existe — la formul générale $Pb(CdI_2)_m$ correspondant à la réaction d'équilibre :

$$Pb^{++} + mCdI_2 \rightleftarrows Pb(CdI_2)_m^{++}.$$

La loi d'action de masse appliquée à cette réaction s'écrit :

$$\frac{[Pb].[CdI_2]^m}{[Pb(CdI_2)_m]} = K$$

en supposant que les activités des différents ions sont assimilables leurs concentrations (quantités entre crochets). Mais en présenc d'iodure de plomb solide, le produit de solubilité de ce sel est constan et l'on a :

$$[Pb].[I_2] = \varepsilon^2$$

$[I_2]$ étant la concentration des ions iode dans la solution.

De ces deux équations on tire :

$$\frac{[CdI_2]^m}{[Pb(CdI_2)_m].[I_2]} = K'.$$

Mesurons la solubilité de l'iodure de plomb dans des solutions concen-trées d'iodure de cadmium. La concentration des ions plomb est asse petite pour que cette solubilité soit pratiquement égale à la concentra-tion de l'ion complexe ; on peut de même supposer la concentration d l'iodure de cadmium égale à $[I_2]$. Dans ces conditions, d'une par $[Pb(CdI_2)_m]$ = solubilité de l'iodure de plomb, d'autre part $[CdI_2] = [I_2$

Par suite :

$$\frac{[CdI_2]^{m-1}}{\text{solubilité de } PbI_2} = K'.$$

Or, en revenant au chapitre premier et en considérant, à nouveau, la figure 2, on voit que la branche de droite de l'isotherme 15°, d'une part, est rectiligne, d'autre part, passe très près de l'origine, par conséquent le rapport $\frac{[CdI]_2}{\text{solubilité de } PbI_2}$ = constante, autrement dit $m - 1 = 1$. $m = 2$ et l'ion complexe a pour formule $Pb(CdI_2)_2^{++}$ et on peut représenter le complexe par $Pb\,(CdI_2)_2I_2$ ou PbI_2, $2CdI_2$: c'est le complexe de A. Mosnier Son existence est ainsi confirmée, non sous la forme sous laquelle il l'a décrit, mais réparti dans un grand excès d'iodure de cadmium et sous réserve de la validité des hypothèses simplificatrices utilisées.

Pour les isothermes 25°, 35°, 45° C le tableau suivant donne le degré de précision de la vérification de la formule du complexe :

x(g/100 cm³)→	72	54	36	18	9
25° C	incertitude négligeable	1 p. 100	3 p. 100	3 p. 100	14 p. 100
35 »	»	2,5 »	2,5 »	20 »	
45 »	»	4,5 »	12 »		

CHAPITRE IV

Variation de la luminescence avec la température.

Les variations de la lumière émise par nos produits avec leur température pouvant être des changements de longueur d'onde aussi bien que d'intensité, un montage spectrophotométrique est devenu nécessaire.

Le fluoroscope des recherches précédentes a été conservé mais privé de son filtre ; de plus, une ouverture dans son fond a permis de chauffer la préparation au moyen d'un four électrique à résistance, placé au-dessous.

Ce dispositif a été placé à l'entrée d'un monochromateur fonctionnant automatiquement en liaison avec un enregistreur.

Voici les détails de ce montage et de sa mise au point.

Montage. — Le système de chauffage comprend un petit four formé d'un bloc d'aluminium de 17 × 9 × 4 cm chauffé par une résistance de 500 W placée à l'intérieur. Un creux de 1 cm de profondeur et de 4.5 cm de diamètre est aménagé à sa partie supérieure pour qu'on puisse y placer un creuset en pyrex de mêmes dimensions contenant la poudre à étudier. Une soudure d'un couple thermoélectrique introduite

dans le bloc permet de repérer la température du four que l'on fai varier à l'aide d'un alternostat.

La détermination de la température de la préparation qui, *a priori* peut être différente de celle du four, doit se faire au préalable. Le fou étant disposé sous le fluoroscope de façon que la préparation occupe sa place normale, on place dans la poudre une des soudures d'un couple thermoélectrique dont la seconde soudure est à l'intérieur du four : un

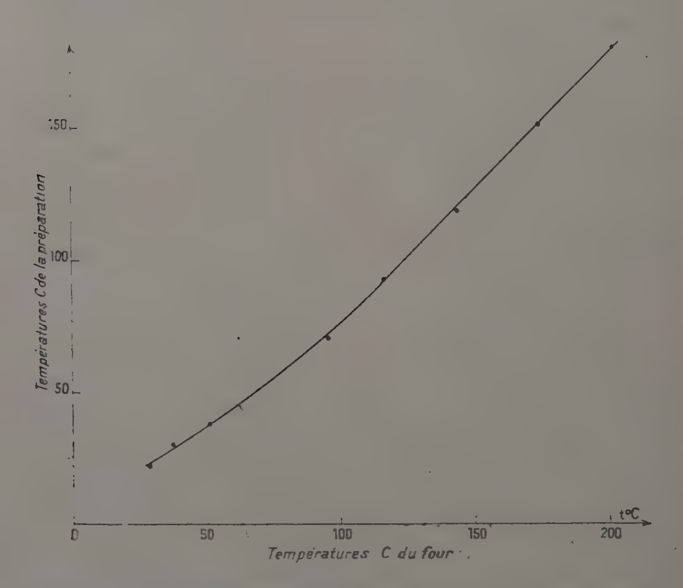


Fig. 15. — Courbe donnant la température de la préparation en fonction de la température du four.

galvanomètre fait connaître la différence de température entre ces deu points. En faisant varier au moyen d'un alternostat l'intensité du cou rant de chauffage, on établit une courbe donnant pour chaque tempé rature du four, celle de la poudre (fig. 15). Par la suite, la températur du four est seule repérée au moyen du couple dont la soudure chaud est placée dans la glace fondante. Après la mise en fonctionnement d four, l'équilibre thermique n'est atteint qu'au bout de quatre heure environ.

C'est alors seulement que l'on allume les lampes de Wood q atteignent leur fonctionnement de régime en 5 minutes. Une souffler crée un courant d'air dans le fluoroscope : on règle la puissance de courant d'air de façon qu'il neutralise exactement l'action calorifiq des lampes. Le but est atteint quand, pendant 40 minutes environ,

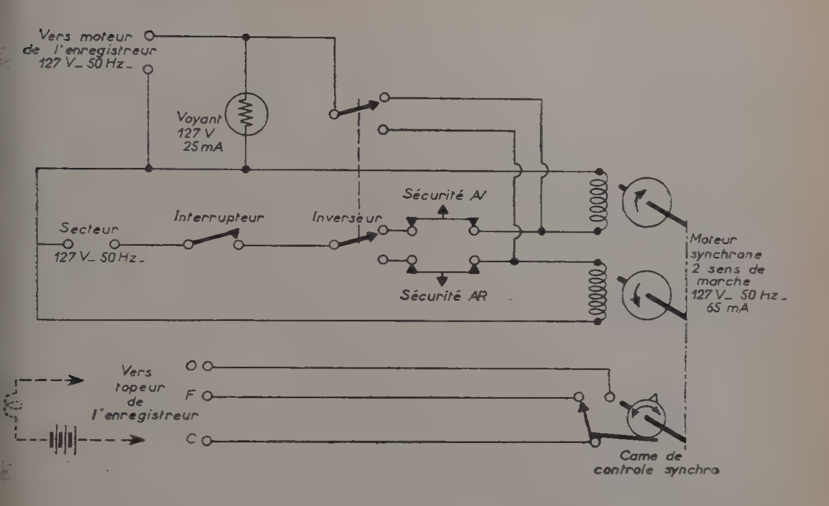


Fig. 16. — Schéma des connexions électriques du moteur du monochromateur.

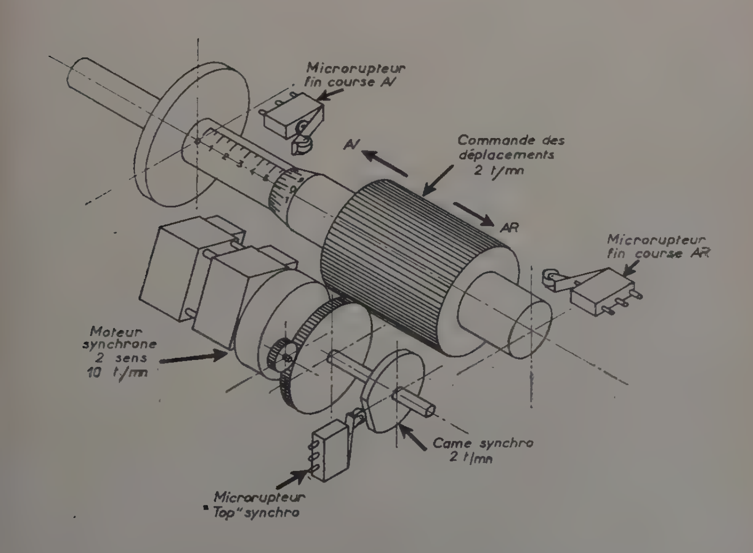


Fig. 17. — Vue schématique des différentes pièces du moteur du monochromateur.

température indiquée par le deuxième couple reste celle qu'elle avai juste au moment de l'allumage des lampes.

Le monochromateur utilisé est un monochromateur Desvignes, gran modèle, avec un prisme Féry en flint, fabriqué par Physique-Industrie

Mais au lieu de déplacer le prisme à la main à l'aide du palmer a 1/100 de 80 mm de course fourni par le constructeur, nous l'avons fai avancer ou reculer à l'aide d'un moteur Sapmi synchrone, réversible de 3 W, qui, grâce à un jeu de pignons, déplace le prisme de 2 mm pa minute (19).

Le photomultiplicateur 150 AVP de la Radiotechnique utilisé lor des expériences précédentes a été placé à la sortie du monochromateur le picoampèremètre Lemouzy PA 14 qui mesure le courant anodique es

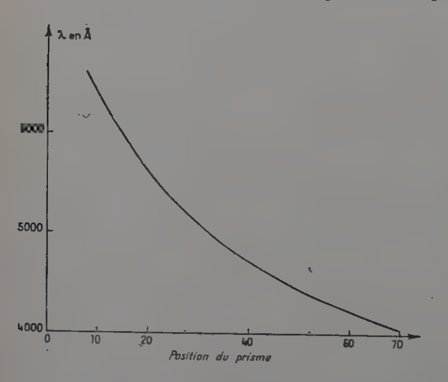


Fig. 18.

Etalonnage du monochromateur

relié à un polygraphe Chauvin-Arnoux d'une résistance de 8 500 ohm qui enregistre, d'une part, l'intensité des courants qu'il reçoit du pico ampèremètre et, de l'autre, l'avance du palmer : le moteur qui détermin ce mouvement porte une came qui coupe le circuit de l'électroplume du polygraphe à chaque valeur entière en millimètres de la course du pal mer (fig. 16). Un voyant s'allume quand le moteur est en fonctionne ment que des interrupteurs de sécurité arrêtent automatiquement en fi de course dans les deux sens (fig. 17).

L'étalonnage de l'appareil en longueurs d'onde a été fait à l'aide d quatre lampes spectrales Philips 9 E2 : mercure, cadmium, sodium e néon. La courbe 18 donne le résultat.

On a alors enregistré avec ce montage, puis établi par points, l spectre d'émission d'une lampe à filament de tungstène Philips E 2 fonctionnant sous 10 V-15 A prise comme étalon d'émission, dans de conditions où toute saturation du photomultiplicateur était évitée. La sensibilité globale de l'appareil est alors donnée par la figure 19 : l domaine accessible va de 4 050 à 6 700 Å avec un maximum de sensibi lité pour 5 450 Å. La courbe a été rectifiée en tenant compte de l luminance spectrale énergétique de la lampe (fig. 20), déterminée pa le Conservatoire des Arts et Métiers.

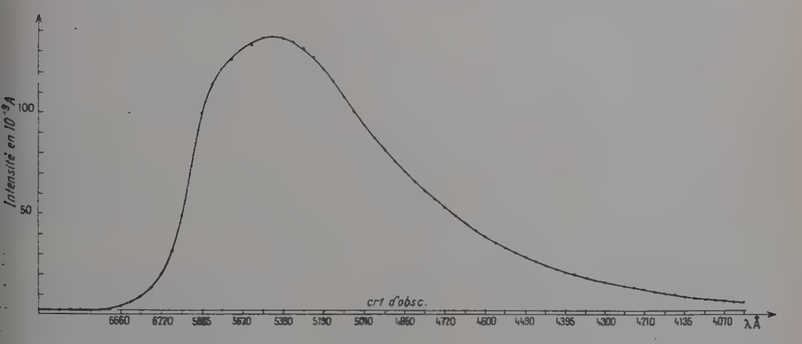


Fig. 19. — Spectre d'émission d'une lampe à ruban de tungstène Philips E27 fonctionnant sous 10 V-15 A.

Fig. 20. — Luminance spectrale énergétique de la lampe Philips E27.

Exécution des mesures. — Nous avons déjà signalé la durée d[e] 4 heures nécessaires à la mise en équilibre du four, de la préparatio[n] et de leur entourage : elle conditionne le processus opératoire[:] 3 heures 1/2 après la mise en service du four on chauffe le picoampère[-]mètre (qui demande 1/2 heure pour atteindre un état d'équilibre)[;] 25 minutes plus tard, on allume les lampes de Wood et on met e[n] action la soufflerie et au bout de 5 minutes l'expérience commence pa[r] l'ouverture de l'obturateur du fluoroscope et la mise en marche d[u] moteur.

Le courant d'obscurité est de l'ordre de 2.10^{-9} A : c'est cette valeu[r] qui est considérée comme origine pour les ordonnées de nos courbes.

Les mesures ont été faites entre 18° et 158° C, 27 spectres ont ét[é] déterminés sans utiliser le dispositif d'enregistrement afin d'éviter le[s] déformations que l'hytérésis du cadre galvanométrique peut introduire[;] les mesures ont été répétées selon le tableau suivant :

Températures. . . .	18° C	23	27	32	47	57	77	87	109	127	143	158
Nombre d'expériences. .	7	2	2	3	3	2	2	2	1	1	1	1

Le nombre des points déterminés pour chaque spectre par lectur[e] simultanée du palmer et du picoampèremètre a varié de 20 (expérienc[e] à 158°, très faible émission) à plus de 90 à 18° C. Le tableau de l[a] page 598 réunit les nombres relatifs à ce cas.

La figure 21 représente le faisceau d'isothermes correspondant au[x] températures 18°, 23°, 32°, 47°, 57°, 87° et 158° C (c'est-à-dire celle[s] étudiées au moins deux fois et assez régulièrement espacées sur l[e] graphique). Les courbes ont été corrigées pour tenir compte de la sensi[-]bilité de l'appareil et de la répartition spectrale de l'énergie rayonné[e] par la lampe à ruban de tungstène.

Cette correction fait apparaître, outre la bande jaune, une deuxièm[e] bande dans le rouge (longueur d'onde supérieure à 6 220 Å) (fig. 22)[.] Mais nous sommes dans une zone où la sensibilité de l'appareil est trè[s] faible, de sorte qu'il est très difficile d'étudier cette deuxième band[e] avec précision. Toutefois, nous signalons que des spectres de lumines[-]cence CdI_2(Pb) pris dans l'azote liquide par G. Monod-Herzen en 195[7] (travaux non publiés) auraient déjà révélé l'existence de cette dernièr[e] bande entre 6 220 et 6 430 Å.

L'intensité de la lumière émise diminue quand la température s'élève, du moins dans l'intervalle de température utilisé, d'abord rapidement jusque vers 50° C puis plus lentement quand la température dépasse cette valeur.

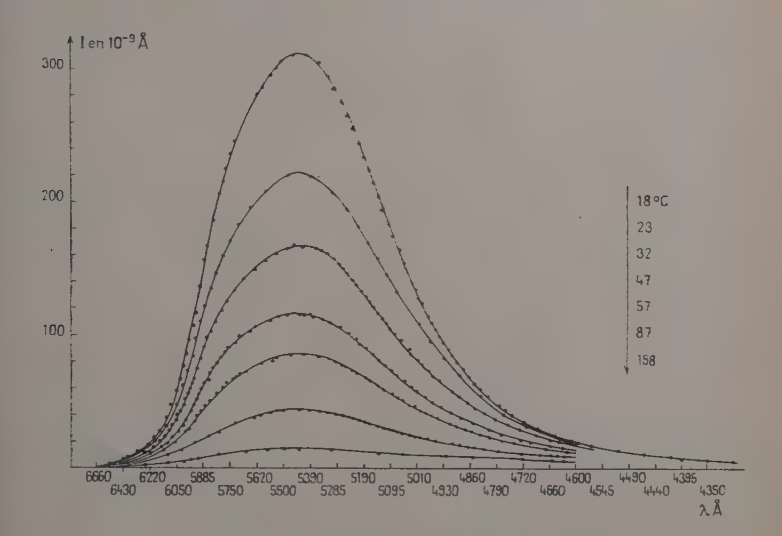


Fig. 21. — Spectres d'émission de CdI_2(Pb) à différentes températures.

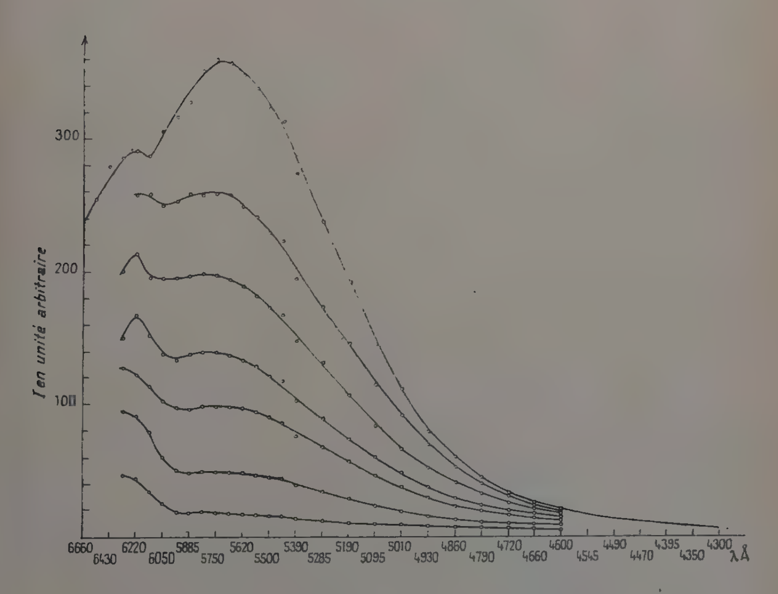


Fig. 22. — Spectres de la figure 21 retouchés pour tenir compte de la sensibilité du spectrophotomètre.

Longueur d'onde en Å	Intensité en 10^{-9} A
—	—
4 045	0
70	1
100	1 ½
35	2 ½
70	3
210	4
55	5
300	5 ½
50	6
95	7
405	9
460	11
510	13
70	17
95	19
615	21
50	25
90	30
720	35
50	40
65	45
80	48
800	50
10	55
30	60
45	64
60	69
4 875	75
90	80
905	85
20	90
35	95
45	100
55	105
65	110
75	115
95	125
5 010	135
35	145
50	155
65	165
85	175
100	185
25	195

Longueur d'onde en Å	Intensité en 10^{-9} A
—	—
5 135	205
50	216
65	226
80	235
200	246
20	256
45	267
65	277
300	287
15	296
5 355	306
405	311
55	311
515	306
35	301
60	297
95	287
625	282
730	247
45	237
75	227
80	217
805	207
30	187
75	167
85	157
910	137
5 930	117
50	108
75	97
5 990	87
6 005	77
30	67
45	58
95	48
120	38
60	28
95	23
240	18
320	13
400	8
30	6
540	4
660	0

Le tableau suivant donne les intensités de luminescence en fonction de la température pour la radiation 5 450 Å (voir courbe 23).

18° C	$314 \cdot 10^{-9}$ A
23	223
27	196
32	168
47	117
57	86
77	57
87	44
109	25
127	20
143	16
158	15

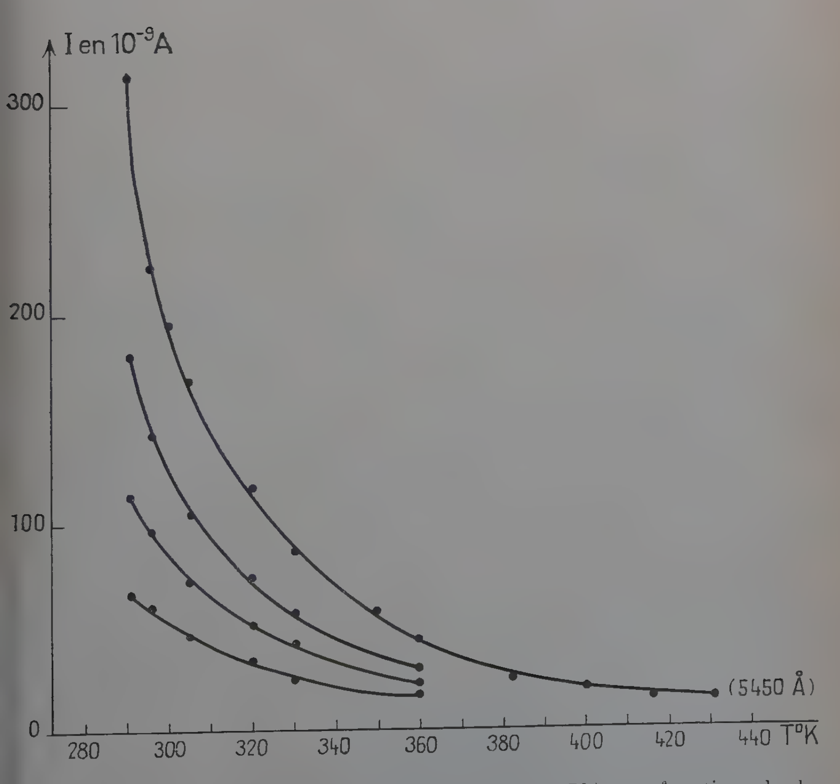


Fig. 23. — Intensité de luminescence de CdI_2(Pb) en fonction de la température T °K pour différentes longueurs d'onde (courbes isochromatiques).

La figure 23 représente aussi quelques courbes analogues correspondant à d'autres longueurs d'onde.

En ce qui concerne la bande jaune, son maximum se déplace légèrement de 5 720 à 5 818 Å quand la température augmente de 18° à 158° C.

Enfin, pour la même variation de température et en admettant que cette bande est symétrique, sa largeur passe de 1 100 à 1 600 Å.

T° K	Largeur de la bande jaune
291	1 100 Å
296	1 300
307	1 450
320	1 300
330	1 400
360	1 400
431	1 600

CHAPITRE V

Quelques considérations théoriques sur les résultats précédents.

Les expériences décrites au chapitre précédent ont montré que la température provoque sur la luminescence de CdI_2(Pb) trois effets distincts :

1° l'extinction partielle de la laminescence ;
2° le déplacement des bandes ;
3° l'élargissement de ces bandes.

Dans ce qui suit, on a réuni un certain nombre de considérations théoriques concernant ces effets.

L'extinction partielle de la luminescence. — La baisse de l'intensité de luminescence aux températures élevées est un fait général, pour lequel divers auteurs ont avancé différentes hypothèses. Il y a déjà longtemps, M. Curie (4) avait envisagé, au-dessus d'une certaine température, une dissociation des complexes luminogènes, lesquels pourraient se reformer par refroidissement ; en effet, dans le cas des poudres CdI_2(Pb) le phénomène est réversible au moins tant que la température reste inférieure à 160° C : après refroidissement, les préparations reprennent leur émission initiale.

Il est vraisemblable que cette dissociation ou décomposition intervient dans certains cas, mais dans le cas présent nous n'avons pas de preuve de l'existence d'un tel phénomène. Dans la majorité des corps luminescents non organiques. les complexes luminogènes restent stables et l'atténuation de l'intensité de luminescence est attribuée par les différents auteurs à l'émission de phonons entrant en compétition avec l'émission de photons (5).

Si P_r est la probabilité d'émission radiative et P_{sr} la probabilité de transition sans radiation. l'intensité lumineuse est proportionnelle à l'expression :

$$\eta = \frac{P_r}{P_r + P_{sr}}$$

appelée souvent « rendement » de la luminescence.

On admet que P_r est sensiblement indépendante de la température T, tandis qu'au-delà d'une certaine température P_{sr} croît rapidement avec elle.

Nous poserons donc comme loi de variation de l'intensité de luminescence I avec T :

$$I = I_0 \times \eta(T) = I_0 \times \frac{P_r}{P_r + P_{sr}(T)},$$

I_0 est l'intensité de luminescence aux basses températures, où la probabilité de transition sans radiation P_{sr} est vraisemblablement négligeable.

Plusieurs auteurs ont essayé de déterminer cette loi de variation.

Peierls, Frenkel, Möglich et Rompe (1940) ont montré les premiers la possibilité d'une émission simultanée de nombreux quanta de vibration thermique, avec passage direct d'un électron depuis l'état excité jusqu'à l'état fondamental dans le réseau cristallin. Dans leur théorie, ils envisagent plus particulièrement le passage de l'électron excité depuis la bande de conductibilité jusqu'à la bande de valence du cristal luminescent, mais ce point n'est pas essentiel et depuis (1943) Möglich et Rompe ont étendu leur théorie aux transitions non radiatives s'effectuant dans un complexe luminogène de nature quelconque.

D'après ces auteurs, la probabilité d'émission d'un quantum étant proportionnelle à :

$$\bar{n} + 1, \qquad \bar{n} = \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

étant le nombre moyen de quanta de vibration $h\nu$ à la température T, la probabilité d'émission de N quanta simultanément sera proportionnelle à :

$$(\bar{n} + 1)^N$$

soit :

$$P_{sr} = \text{Cte}\left(\frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} + 1\right)^N$$

et il vient finalement comme loi de variation de l'intensité de luminescence :

$$I = I_0 \cdot \frac{1}{1 + K\left(\frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} + 1\right)^N}, \tag{1}$$

K est une constante qu'on peut théoriquement calculer à partir des éléments de matrice déterminant la probabilité de la transition.

Si ΔE est l'énergie de la transition, c'est-à-dire le quantum lumineux émis, $h\nu$ l'énergie des quanta de vibration, N doit être identifié au rapport $\Delta E/h\nu$.

Möglich et Rompe font l'hypothèse simplificatrice $h\nu/kT \ll 1$ (température élevée) ; l'on peut alors négliger l'émission spontanée des phonons devant l'émission provoquée et il vient simplement :

$$P_{sr} = \text{Cte}\left(\frac{kT}{h\nu}\right)^N.$$

$$I = I_0 \cdot \frac{1}{1 + KT^N}. \tag{2}$$

En général, les auteurs utilisent uniquement cette forme simplifiée.

Essai de la formule de Möglich et Rompe. — Nous avons d'abord essayé la formule simple (2). I_0, K et N y sont trois constantes, à déterminer en choisissant trois points de la courbe expérimentale :

T (° K) . . .	300	360	400
I (u. a.) . . .	0,196	0,044	0,020

N devant en principe être un entier, nous avons essayé pour N les valeurs entières successives N = 1, 2, ..., 9, 10. Pour N = 9, on parvient à représenter assez correctement la courbe I(T) pour l'émission de longueur d'onde $\lambda = 5\,450$ Å, ainsi que le montre le tableau suivant ; I est calculé en attribuant aux trois constantes les valeurs :

$$N = 9 \qquad I_0 = 0.66 \qquad K = 1,2.10^{22}.$$

T °K	$I_{calculé}$	I_{exp}	Approximation
291	0,24	0,314	+ 20 p. 100
296	0,21	0,223	+ 4,5 »
300	0,196	0,196	repère
305	0,17	0,168	0 p. 100
320	0,12	0,117	0 »
330	0,099	0,086	— 15 »
350	0,061	0,057	— 7 »
360	0,044	0,044	repère
382	0,030	0,025	— 20 p. 100
400	0,020	0,020	repère
416	0,014	0,016	+ 12 p. 100
431	0,010	0,015	+ 33 »

Toutefois, les écarts deviennent assez grands pour les valeurs extrêmes figurant dans ce tableau. En particulier, en extrapolant la formule (2) jusqu'à la température de l'air liquide, on prévoit qu'à cette température I devrait être pratiquement égal à $I_0 = 0,66$; nous nous proposons, dans un travail ultérieur, d'étendre nos mesures aux températures inférieures à la température ordinaire (ce qui nécessitera un nouvel appareil) ; mais des mesures préliminaires montrent déjà que dans l'air liquide I est nettement supérieure à 0,66 (de l'ordre de 1,5 u. a.). Ainsi la formule de Möglich et Rompe ne convient-elle en réalité que dans un intervalle de températures assez restreint.

Une autre objection est la suivante : en prenant $\Delta E = 2,28$ eV (valeur du quantum lumineux correspondant à la longueur d'onde 5 450 Å), la relation $N = \Delta E / h\nu$ nous fournit pour le quantum de vibration des ions la valeur :

$$h\nu = 0,25 \text{ eV}$$

ce qui paraît déraisonnablement grand (en général, ce quantum est de l'ordre de quelques centièmes d'électron-volt).

Par contre, la formule de Möglich et Rompe, considérée comme formule empirique, a évidemment le mérite de la simplicité, comparée à la formule plus générale (1). A cet égard, je ferai observer que la formule encore plus simple :

$$(3) \qquad I = \frac{K}{T^9}, \qquad K = \text{Cte}$$

donne des résultats presque aussi approchés, bien qu'elle n'ait pas de justification théorique :

T °K	I_{exp}	$K = IT^9$ (*)	Approximation par rapport à la valeur moyenne 47
291	0,314	46	2 p. 100
296	0,223	39	17 »
300	0,196	39	17 »
305	0,168	38	19 »
320	0,117	41	12 »
330	0,086	40	15 »
350	0,057	45	4 »
360	0,044	45	4 »
382	0,025	43	8 »
400	0,020	52	10 »
416	0,016	59	25 »
431	0,015	76	60 »

(*) Au facteur numérique 10^{20} près.

Essai de la formule complète de Möglich et Rompe. — On remarquera que dans ce qui précède, vu la valeur énorme trouvée pour le quantum $h\nu$, l'hypothèse simplificatrice de Möglich et Rompe ($h\nu/kT \ll 1$) n'est pas valable (ce rapport est au contraire supérieur à l'unité). Nous insistons sur ce point, parce qu'il est généralement oublié par les auteurs qui utilisent la formule approchée sans se préoccuper des conditions de sa validité.

C'est donc — dans le cadre de la théorie de Möglich et Rompe — la formule la plus complexe qu'il convient d'utiliser :

$$I = \frac{I_0}{1 + K\left(\frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} + 1\right)^N}$$

I_0, K, $H = h\nu/k$, N sont quatre constantes à déterminer en choisissant quatre points de la courbe expérimentale :

T° K . . .	296	320	350	400
I (u. a.) . . .	0,223	0,117	0,057	0,020

On trouve :

$$N = 15 \qquad K = 0,027 \qquad H = 360 \qquad I_0 = 1,34$$

Les résultats sont réunis dans le tableau suivant :

T °K	$I_{calc.}$	$I_{exp.}$	Approximation
291	0,24	0,31	+ 20 p. 100
296	0,22	0,22	repère
300	0,20	0,20	0 p. 100
305	0,17	0,17	»
320	0,12	0,12	repère
330	0,093	0,086	— 8 p. 100
350	0,057	0,057	repère
360	0,049	0,044	— 10 p. 100
382	0,029	0,025	— 16 »
400	0,020	0,020	repère
416	0,015	0,016	+ 7 p. 100
431	0,010	0,015	+ 33 »

La valeur de $h\nu$ qui en résulte est un peu moins grande, mais reste encore considérable :

$$h\nu = 0,15 \text{ eV}.$$

Nous ne croyons pas que le quantum de vibration des ions puisse atteindre cette valeur. Par ailleurs, la formule que nous venons d'appliquer à la courbe expérimentale continue à donner une valeur de l'intensité de luminescence I, extrapolée pour la température de l'air liquide, qui paraît trop faible.

Selon une hypothèse émise par Maurice Curie et Daniel Curie, la théorie de Möglich et Rompe ne s'appliquerait, en réalité, qu'aux températures très élevées (de l'ordre de 1 000° K) où l'extinction de luminescence est totale, mais non dans le domaine de températures où l'extinction est partielle.

Mott et Seitz (1948-1949) ont traité le problème de l'extinction thermique par la méthode des courbes de configuration ; ils font intervenir dans P_{sr} une énergie d'activation thermique E, ce qui conduit pour le rendement η à l'expression :

$$\eta = \frac{1}{1 + Ce^{-E/kT}}.$$

L'intensité de luminescence I à la température T est ainsi donnée par :

$$I = I_0 \cdot \frac{1}{1 + Ce^{-E/kT}}, \tag{4}$$

C est vraisemblablement une fonction lentement variable de la température, que l'on assimile à une constante.

Cette formule paraît rendre mieux compte des résultats expérimentaux que la précédente. Il y a comme dans (2) trois paramètres à ajuster, ce qui s'effectue en choisissant trois points de la courbe expérimentale ; nous avons pris comme précédemment les repères :

$$T\ °K = 300 \qquad 360 \qquad 400.$$

Cela conduit à la formule numérique :

$$I = \frac{1{,}30}{1 + 1{,}10 \cdot 10^5 \cdot e^{-3000/T}}.$$

A l'aide de cette équation, l'on calcule pour les autres valeurs de T les valeurs correspondantes de I. Les résultats sont réunis dans le tableau suivant :

T °K	$I_{calc.}$	$I_{exp.}$	Approximation
291	0,28	0,314	+ 9 p. 100
296	0,23	0,223	— 5 »
300	0,196	0,196	repère
305	0,18	0,168	— 6 p. 100
320	0,13	0,117	— 8 »
330	0,093	0,086	— 8 »
350	0,065	0,057	— 14 »
360	0,044	0,044	repère
382	0,030	0,025	— 20 p. 100
400	0,020	0,020	repère
416	0,016	0,016	0 p. 100
431	0,013	0,015	+ 14 »

Ici encore, l'intensité de luminescence, extrapolée à la température de l'air liquide, est très sensiblement égale à I_0 ; mais nous avons cette fois $I_0 = 1,30$ (avec nos unités arbitraires), ce qui est en bien meilleur accord avec les résultats de nos mesures préliminaires que la valeur $I_0 = 0,66$ fournie par la théorie de Möglich et Rompe.

L'énergie d'activation thermique E, nécessaire pour atteindre la configuration ionique où s'effectue la transition avec émission de phonons, est de :

$$E = 0,258 \text{ eV}.$$

Cette activation nécessite l'absorption de plusieurs phonons.

Klasens et Schön ont envisagé, pour expliquer l'extinction, un « bouchage » de l'état fondamental du centre luminogène par effet d'activation thermique, et ont proposé une formule identique à celle de Mott et Seitz (4), bien que l'énergie d'activation E y figurant doive être interprétée différemment. Il n'existe pas pour l'instant assez de données sur la structure de l'iodure de cadmium pour nous permettre de décider entre ces deux interprétations de la même formule.

Déplacement des maxima des bandes. — Les variations de l'intensité de la luminescence, dont nous venons de parler, sont quantitativement l'effet le plus important des changements de température mais ce n'est pas le seul. Elles s'accompagnent en général de déplacements des bandes d'émission. Il est fréquent de voir les maxima aller vers les grandes longueurs d'onde quand la température s'élève (comme c'est le cas ici) ; par exemple :

ZnS(Cu) ZnS(Ag) CdS(Cu) CdS(Ag).

Mais l'inverse se produit parfois :

$CaWO_4$ $MgWO_4$ KBr(Tl).

Ces déplacements résultent de la superposition de nombreux effets complexes. H. J. G. Meyer en Hollande, Kubo et Toyozawa au Japon, (réf, 6, p. 55) ont envisagé en particulier les déformations des bandes d'émission dues à de légères déviations du principe de Franck et Condon ; D. Curie a donné dans son Cours (Faculté des Sciences de Paris, 1959-1960) une expression théorique dans le cadre du modèle des courbes de configuration :

$$h\nu(T) = h\nu\,(0^\circ\,K) + Cte\left[\coth\frac{h\nu_{ions}}{2kT}\right]^{\frac{1}{2}}$$

(dans cette formule, ν est la fréquence lumineuse émise alors que la fréquence de vibration des ions est notée ν_{ions}).

Mais le phénomène prépondérant paraît lié aux variations avec la température des distances interioniques d'une part, et d'autre part des énergies respectives de l'état fondamental et de l'état excité (4).

Les fréquences et les amplitudes des vibrations thermiques subies par les ions influent sur les fréquences de la lumière émise, de sorte que ces dernières subissent des perturbations du fait de l'agitation thermique. Les travaux de L. Brillouin et M. Parodi (3) ont précisé la formulation mathématique des vibrations ioniques et l'on peut espérer trouver dans les variations des spectres de luminescence avec la température un moyen d'étude des potentiels interioniques encore mal connus.

Élargissement des bandes. — Il est classique de rapporter l'élargissement des bandes spectrales par la température à l'effet Döppler-Fizeau ou à l'effet des chocs moléculaires, ou aux deux effets conjugués. Dans les gaz, l'élargissement des raies d'émission est dû à de tels effets. Dans un cristal, ils ne paraissent guère à envisager.

L'allure des phénomènes présentés par les spectres de luminescence des solides cristallins est en général très différente de ceux présentés par les spectres atomiques et moléculaires. D'abord on observe de larges bandes d'émission et rarement des raies fines ; ces bandes ne se résolvant généralement pas en raies même aux très basses températures, enfin leur forme est parfois dissymétrique.

On a été amené à attribuer la largeur des spectres d'émission en luminescence cristalline à l'interaction entre le centre luminogène et le réseau cristallin en vibration : à l'état électronique excité comme à l'état fondamental du centre correspond en réalité toute une bande d'états de vibration thermique des ions voisins du centre. L'expression de cette largeur fait par suite intervenir le quantum de vibration des ions, et bien entendu l'énergie kT, k constante de Boltzmann, T température absolue.

Il semble que ce soit C. Vlam (1953) qui a le premier donné la formule suivante, aujourd'hui classique :

$$L(T) = L(0^\circ K)\left[\coth \frac{h\nu}{2kT}\right]^{\frac{1}{2}}$$

dans laquelle L(o° K) et L(T) représentent respectivement les largeurs de la bande d'émission à 0° K et à T° K, ν étant la fréquence de vibration des ions dans l'état excité. La figure 24 montre l'allure de L(T) quand T varie de 0 à 500° K.

Avant Vlam, on donnait la formule :

$$L(T) = KT^{1/2}$$

qui n'est autre que le cas limite de la formule précédente lorsque la température T devient très grande ou le quantum $h\nu$ infiniment petit. La formule quantique diffère de cette dernière surtout par le fait qu'aux très basses températures la largeur des bandes peut rester considérable (plusieurs centaines d'angströms souvent) et ne tend nullement vers zéro, ce qui est en accord avec l'expérience.

Pour représenter la courbe donnant la largeur des bandes d'émissio de $CdI_2(Pb)$ en fonction de la température, j'ai successivement essay les deux formules précédentes.

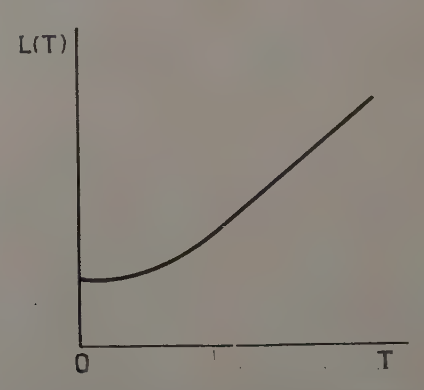


Fig. 24. — Variations des largeurs de bandes d'émission avec la tempéra ture T °K (cas de $CaWO_4(Pb)$). Figure extraite du livre *Questions actuell en luminescence cristalline*, par M. et D. Curie, p. 19.

En ce qui concerne l'ancienne formule $L(T) = KT^{1/2}$, le tableau su vant résume les résultats obtenus :

T(°K)	L(Å)	L^2/T	Approximation par rapport à la valeur moyenne 5,7
291	1 110	$4,2.10^3$	+ 26 p. 100
296	1 300	5,7	0 »
305	1 350	6,0	— 5 »
320	1 310	5,4	+ 5 »
330	1 400	5,9	— 3 »
360	1 400	5,4	+ 5 »
431	1 620	6,1	— 7 »

Dans l'intervalle de températures étudié ici, et étant donné l erreurs expérimentales, la formule classique représente de façon ass satisfaisante les valeurs expérimentales. Mais comme il a été dit pl haut, elle ne conviendrait nullement aux très basses températures.

En ce qui concerne la formule de Vlam, écrite sous la forme :

$$L(T) = L(o) \left[\coth \frac{H}{T}\right]^{1/2}$$

avec $H = h\nu/2k$, elle renferme deux constantes à déterminer à l'aide de deux points de la courbe expérimentale, soient :

$$T = 296^\circ \text{ K}, \ L = 1\,300 \text{ Å}$$

et

$$T = 360^\circ \text{ K}, \ L = 1\,400 \text{ Å}.$$

J'en ai déduit :

$$L(0^\circ \text{ K}) = 950 \text{ Å} \qquad H = \frac{h\nu}{2k} = 180.$$

La formule

$$L(T) = 950 \coth \left[\frac{180}{T}\right]^{1/2}$$

permet alors de calculer les autres valeurs de L en fonction de T ainsi que le montre le tableau ci-dessous :

T(°K)	$L_{calculé}$	L_{exp}	Approximation
291	1 290	1 110	— 14 p. 100
296	1 300	1 300	repère
305	1 300	1 350	+ 4 p. 100
320	1 350	1 310	— 3 »
330	1 350	1 400	+ 4 »
360	1 400	1 400	repère
431	1 520	1 620	+ 6 p. 100

La formule de Vlam paraît représenter relativement mieux les résultats que l'ancienne formule. Elle a l'intérêt de permettre de déterminer l'ordre de grandeur de la largeur de la bande d'émission au zéro absolu :

$$L(0^\circ \text{ K}) = 950 \text{ Å}$$

et aussi la fréquence caractéristique de vibration des ions dans l'état excité :

$$h\nu = 0{,}031 \text{ eV} \qquad \nu = 0{,}8 \, . \, 10^{13} \text{ vibrations/sec.}$$

On comparera le résultat ainsi obtenu à celui que fournissait la théorie de Möglich et Rompe : cette fois nous obtenons un ordre de grandeur beaucoup plus raisonnable.

RÉSUMÉ ET CONCLUSION

Ainsi que nous l'avons vu, à l'heure actuelle, il n'existe pas de théorie d'ensemble sur la luminescence. Son élaboration exige des bases expérimentales aussi étendues que précises. Ceci est particulièrement vrai quand il s'agit d'un corps nouveau comme l'iodure de cadmium activé par le plomb et étudié par S. Schlivitch il y a seulement une dizaine d'années. Dans ce domaine, les travaux antérieurs étaient qualitatifs et effectués sur des mélanges complexes de produits non définis.

L'étude de la solubilité de l'iodure de plomb dans des solutions aqueuses d'iodure de cadmium, de différentes concentrations et à différentes températures, m'a permis la préparation de poudres homogènes des deux iodures en proportions définies.

Cette préparation a rendu possible l'étude quantitative de la luminescence de $CdI_2(Pb)$, notamment l'influence de la quantité d'activateur et l'effet de la température.

Chacune de ces deux études n'a pu être entreprise qu'à l'aide de dispositifs appropriés dont certains sont nouveaux et ont été mis au point au Laboratoire même avec le concours de l'Atelier du Département de Physique de la Faculté des Sciences de Rennes.

En ce qui concerne l'influence de la quantité de plomb, une quarantaine d'expériences ont été faites sur une quinzaine de poudres de faibles concentrations en activateur ; il a été montré que ce dernier agissait de deux façons distinctes, suivant que la concentration était inférieure ou supérieure aux environs de 10^{-3}. Dans les deux cas, cette influence peut être mise en relation avec les défauts du réseau de l'iodure de cadmium. Des hypothèses ont été émises que des expériences de contrôle ont confirmées dans une certaine mesure.

Une trentaine de spectres d'émission établis par points par plus d'un millier de mesures faites à différentes températures ont permis d'établir que la chaleur provoquait l'atténuation de la luminescence, le déplacement et l'élargissement des bandes. Ces résultats concordent de façon assez satisfaisante avec les théories existantes : la formule de Peierls s'applique dans notre cas aux deux tiers de la courbe expérimentale avec une erreur inférieure à 8 p. 100, alors que celle de Mött et Seitz s'applique aux trois quarts de la courbe avec une erreur inférieure à 9 p. 100. En ce qui concerne l'élargissement des bandes, la formule classique convient dans 86 p. 100 des cas tandis que la formule de Vlam convient dans 86 p. 100 des cas aussi, mais la plus forte approximation est 14 p. 100 alors qu'elle atteint 26 p. 100 avec la première formule.

Au piont de vue pratique, la luminescence de $CdI_2(Pb)$ est suscepti-

ble d'avoir deux applications déjà suggérées par Schlivitch lui-même (25) :

1) fabrication des écrans luminescents ;
2) détection et dosage du plomb.

Si la première application est la conséquence d'études sur des poudres riches en plomb (concentrations supérieures à $5 . 10^{-3}$) la luminescence caractéristique des poudres moins riches en plomb permet de déceler et surtout de doser le plomb dans des mélanges où ce dernier n'existe qu'en très faibles quantités (10^{-4}) et alors que les méthodes d'analyse classique deviennent délicates et peu précises, à l'exclusion de la méthode des traceurs radioactifs. L'analyse par luminescence est d'autant plus indiquée qu'il semble que la présence de la plupart des ions métalliques ne soit pas gênante.

Laboratoire de Luminescence
de la Faculté des Sciences de Rennes

BIBLIOGRAPHIE

(1) Arkhanguelskaia (V. A.) et Feofilov (P. P.). — Sur les bandes étroites dans le spectre de luminescence de quelques cristaux aux basses températures. *J. Phys. Rad.*, 1956, **17**, 824.
(2) Bodländer et Fittig. — *Zeit. Phys. Chem.*, 1902, **39**, 605.
(3) Brillouin (L.) et Parodi (M.). — *Propagation des ondes dans les milieux périodiques.* Masson et Dunod, Paris, 1956.
(4) Curie (M.). — *Fluorescence et Phosphorescence.* Hermann, Paris, 1946.
(5) Curie (M.) et (D.). — Questions actuelles en luminescence cristalline. *Revue d'Optique théorique et instrum.*, Paris, 1956.
(6) Curie (D.). — Luminescence cristalline anorganique (Cours professé à l'École Normale Supérieure, 1956-1957).
(7) Dériberé (M.). — *Les applications pratiques de la luminescence.* Dunod, Paris, 1955.
(8) Emschwiller. — *Chimie physique.* Presses Universitaires France, Paris, 1951.
(9) Fesefeldt (Hans). — Weitere Absorptionsspektra chemisch einfacher halogenid Kristalle. *Zeitschrift für Physik*, 1930, **64**, 741.
(10) Freymann (M.) et (R.). — *J. Phys. Rad.*, 1953, **14**, 203.
(11) Gross (E. F.) et Kapliansky (A. A.). — *J. Tech. Phys. U. R. S. S.*, 1955, **25**, 2061.
(12) Job (P.). — *Les méthodes physiques appliquées à la chimie.* Doin, Paris, 1926.
(13) Kittel (C.). — *Introduction à la physique de l'état solide.* Dunod, Paris, 1958.
(14) Lascombe (J.). — Contribution à l'étude par spectroscopie infrarouge de quelques complexes carbonates du cobalt. *J. Chim. Phys.*, 1959, **56**, 79.

(15) Losana (L.). — Sull'allotropia del joduro mercurico. *Gazzetta Chimica Italiana*, 1926, **56**, 301.
(16) Monod-Herzen (G.). — Sur la fluorescence de l'iodure de cadmium. *C. R. Acad. Sc.*, 1954, **238**, 2071.
Monod-Herzen (G.). — Sur la fluorescence de l'iodure de cadmium. *Ann. Fac. Sc. Saigon*, 1955, 13.
Monod-Herzen (G.). — Sur deux fluorescences de l'iodure de cadmium. *C. R. Acad. Sc.*, 1956, **242**, 2830.
(17) Monod-Herzen (G.). — Sur l'activation de l'iodure de cadmium par l'iodure de plomb. *C. R. Acad. Sc.*, 1958, **246**, 2605.
(18) Monod-Herzen (G.). — Variation de la luminescence de l'iodure de cadmium activé au plomb. *Bull. Soc. Sc. Bretagne*, 1959, **34**, fasc. 1.
(19) Monod-Herzen (G.). — Spectrophotomètre enregistreur automatique. *J. Phys. Rad.*, 1960, **21**, 142.
(20) Monod-Herzen (G.) (avec la collaboration technique de Nguyên Chung-Tú. Recherche spectrographique des deux luminogènes de l'iodure de cadmium activé au plomb. *C. R. Acad. Sc.*, 1959, **249**, 251.
(21) Monod-Herzen (G.) et Nguyên Chung-Tú. — Sur un mode de représentation utile à l'étude de la composition des cristaux mixtes. *Bull. Soc. Sc. Bretagne*, 1957, **32**, 35.
Monod-Herzen (G.) et Nguyên Chung-Tú. — Sur l'identification des complexes luminescents d'iodure de cadmium et d'iodure de plomb. *C. R. Acad. Sc.*, 1958, **246**, 2247.
Monod-Herzen (G.) et Nguyen Chung-Tu. — Préparation de cristaux luminescents de CdI_2 activés par l'iodure de plomb, de composition déterminée. *Ann. Fac. Sc. Saigon*, 1958, 3.
(22) Monod-Herzen (G.), Nguyen Chung-Tu et Mulot (H.). — Sur deux modes de préparation de poudres luminescentes. *Bull. Soc. Chim. France*, 1959, 1019.
(23) Monod-Herzen (G.), Nguyen Chung-Tu et Mulot (H.). — Variations de la luminescence de l'iodure de cadmium activé au plomb avec la concentration et la température. *C. R. Acad. Sc.*, 1959, **249**, 398.
(24) Moore (W. J.). — *Chimie physique*. Dunod, Paris, 1957.
(25) Mosnier (A.). — Sur quelques combinaisons de l'iodure de plomb avec d'autres iodures métalliques ou organiques. *Ann. Chim. et Phys.*, 1897, **12**, 374.
(26) Nguyen Chung-Tu. — Quelques travaux sur la fluorescence au Vietnam. *Ann. Fac. Sc. Saigon*, 1958, 183.
(27) Nguyen Chung-Tu. — Spectres de luminescence de l'iodure de cadmium, de l'iodure de plomb et du premier activé par le second. *Bull. Soc. Sc. Bretagne*, 1959, **34**, 27.
(28) Nguyen Chung-Tu. — Sur un dispositif de mesure de l'émission des poudres luminescentes. *J. Phys. Rad.*, 1959, **20**, 46 A.
(29) Nikitine (S.) et Perny (G.). — Étude du spectre de raies d'absorption de PbI_2 aux très basses températures. *C. R. Acad. Sc.*, 1955, **240**, 64.
Nikitine (S.) et Perny (G.). — Étude de la dispersion anormale de l'iodure de plomb. *C. R. Acad. Sc.*, 1955, **240**, 2298.
Nikitine (S.) et Perny (G.). — Spectres d'absorption et d'émission de PbI_2 aux basses températures. *J. Phys. Rad.*, 1956, **17**, 1017.

(30) PASCAL (P.). — *Nouveau traité de chimie minérale*, tome Ier.
(31) PRINGSHEIM (P.). — *Fluorescence and phosphorescence.* Interscience publishers, New York, 1949.
(32) RIBAUD (G.). — Traité de pyrométrie optique. *Revue d'Optique théor. et instrum.*, Paris, 1931.
(33) RIEKE (J. K.). — Thermoluminescence of some inorganic crystals and glasses. *J. Phys. Chem. U. S. A.*, 1957, **61**, 633.
(34) SADDY (J.). — Photomètre pour luminescence. *J. Phys. Rad.*, 1958, **17**, 183 A.
(35) SCHLIVITCH (S.). — Sur un écran à iodure de cadmium fluorescent sous l'influence des rayonnements visibles et U. V., des rayons cathodiques, des rayons alpha et des rayons X. *C. R. Acad. Sc.*, 1951, **233**, 1023.
(36) SCHLIVITCH (S.). — Décelage du plomb par fluorescence. Conférence faite le 2 avril 1951 à la Soc. Chim. Belgrade.
(37) SEIDELL (A.). — *Solubilities of inorganic and metal organic compounds.* 3e éd., New York, 1940.
(38) SHORT (M. A.) et STEWARD (E. G.). — The effect of grinding on the structure and luminescence of zinc-cadmium sulphides. *Zeit. Phys. Neue Folge*, 1959, **13**, 298.

Imprimé avec les *Annales de Physique*. *Le Gérant :* G. MASSON.

DÉPÔT LÉGAL : 1960, 2e TRIMESTRE, No D'ORDRE 3380, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, No 4086. — 4-1960.

CONTRIBUTION A LA DÉTERMINATION DES CHALEURS DE FUSION DE QUELQUES HALOGÉNURES MÉTALLIQUES

RELATION ENTRE L'ENTROPIE DE FUSION ET LA STRUCTURE CRISTALLINE (1)

Par Madeleine BLANC

INTRODUCTION

La chaleur de fusion qui, par définition, représente l'énergie nécessaire pour transformer une masse unité de cristal en liquide est une donnée énergétique fondamentale dans l'élucidation de ce changement de phase.

Sa détermination permet de préciser, par l'intermédiaire de la relation de Clapeyron, des rapports entre les paramètres fondamentaux de la thermodynamique classique et d'obtenir, grâce à l'emploi de la thermodynamique statistique, des données intéressantes sur les variations des diverses énergies cinétiques à la fusion. Il existe, en effet, une relation entre l'entropie de fusion, le nombre de particules dans le liquide et les variations d'énergies cinétiques, établie en considérant les potentiels thermodynamiques de Gibbs pour le solide et le liquide, à la fusion.

On sait que :

$$\mu^{L} = -\chi_0^{L} - 3kTL_n \frac{kT}{h\nu^{L}} - kT - kTL_n J^{L}(T) + PV^{L}$$

$$\mu^{K} = -\chi_0^{K} - 3kTL_n \frac{kT}{h\nu^{K}} - kTL_n J^{K}(T) + PV^{K}$$

(1) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences Physiques.

où les exposants L et K s'appliquent respectivement aux phases liquide et cristalline.

μ = potentiel chimique de Gibbs,
χ_0 = énergie potentielle moyenne,
ν = fréquence,
J(T) = fonction attachée aux degrés de liberté,
V = volume.

Si on considère que $\Delta\chi_0 = l_f$, $PV^L = PV^K$, et qu'à la fusion $\mu^L = \mu^K$, on aboutit, en admettant $J^L(T) = J^K(T)$, pour n particules, à une relation du type :

$$\frac{L_F}{RT_F} = 3n L_n \frac{\nu^K}{\nu^L} + \frac{3}{2} n \text{ [1]}. \quad (7)$$

Cette relation peut encore se simplifier dans certains cas que nous rencontrerons où il n'y a pas variation d'énergie cinétique à la fusion $\nu^K = \nu^L$:

$$\frac{1}{3}\frac{L_F}{T_F} = \frac{1}{3} S_F = n.$$

C'est le critère de Mme Darmois (6).

La simple détermination de la chaleur de fusion, donc de l'entropie de fusion, ne permet pas dans tous les cas d'éclairer complètement un phénomène aussi complexe que celui de la fusion : les variations des énergies cinétiques, lors de ce changement de phase, suivent des modalités fort diverses. Cependant, pour les halogénures alcalins le problème est complètement déterminé.

Nous nous sommes limitée dans ce travail à une étude expérimentale, qui permettra ultérieurement, confrontée avec des données spectrales et autres, d'aborder l'étude du phénomène de la fusion dans son ensemble. Nous avons donc déterminé, par la méthode cryométrique à haute température, la chaleur de fusion de nombreux halogénures métalliques et cherché à établir une liaison entre cette donnée thermodynamique et la structure cristalline.

La cryométrie à haute température, généralisation de la méthode de Raoult aux milieux salins ignés, a été utilisée au laboratoire de M. le Professeur E. Darmois, pour déterminer la constitution physico chimique de substances diverses ; celles-ci intervenant, selon le cas, en qualité de solvant ou de corps dissous (15) (27) (32) (37) (44). Cette technique qui permet d'atteindre, à partir de la constante cryométrique, la

[1] Pour plus de détails voir l'article de Mme G. Darmois et G. Petit, *Bull. Soc. chim.*, 1958, p. 511.

chaleur de fusion, nous a paru aussi tout indiquée pour déterminer, avec une précision satisfaisante, de façon systématique, la chaleur de fusion de nombreux sels. Notons qu'avant nous, Mlle Bourlange a par cette méthode déterminé la chaleur de fusion de sels alcalins oxygénés (3).

Quelques valeurs de chaleurs de fusion, établies à partir d'études calorimétriques ou par l'exploitation des diagrammes thermiques, sont données dans la littérature ; mais ces valeurs sont fort variables d'un auteur à l'autre (citons en exemple $BaCl_2$: $L_F = 5\,400$ cal/mole pour Kelley (16) et $L_F = 9\,600$ cal pour un autre auteur (36) — valeur déduite de la décomposition du chlororhodate de baryum ; LiCl = 3 600 cal/mole (16) et 4 970 cal/mole (39)). Nous avons ainsi jugé nécessaire de les vérifier pour les unes, de les établir pour les autres, par la méthode cryométrique.

Cet exposé comprendra trois parties :

— Dans la première partie, nous rappellerons les principes de la méthode cryométrique et donnerons les conditions d'application de cette méthode.

— Nous décrirons dans la seconde partie le dispositif expérimenta et ferons état des différents problèmes devant lesquels nous nous sommes trouvée.

— Dans la troisième partie, nous donnerons les résultats obtenus et nous chercherons à en déduire quelques conclusions théoriques en relation avec la structure cristalline.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physique Enseignement à la Sorbonne.

Le sujet nous ayant été confié par M. le Professeur E. Darmois, membre de l'Institut, nous tenons à rendre à sa mémoire un hommage ému et reconnaissant.

Nous exprimons aussi notre profonde reconnaissance à M. le Professeur M. Morand qui nous a permis d'achever nos recherches dans son laboratoire.

Par ailleurs, nous remercions très respectueusement M. le Professeur G. Ribaud, membre de l'Institut, d'avoir accepté de parrainer nos travaux.

A Mme G. Darmois, pour la bienveillance qu'elle nous a toujours témoignée, à M. G. Petit qui nous a aidée de ses conseils, nous adressons également tous nos remerciements.

Nous remercions, enfin, Mlle Bourlange, tous nos camarades et le personnel du laboratoire pour les nombreux services qu'ils n'ont jamais refusé de nous rendre.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

La cryométrie : Méthode de détermination des chaleurs de fusion.

La chaleur de fusion intervient dans les lois de Raoult relatives à la cryométrie ; la relation fondamentale s'exprime :

$$\Delta t = \nu K m$$

où $\Delta t =$ l'abaissement du point de fusion du solvant pur par addition de substances dissoutes,

$m =$ molarité du corps dissous,
$\nu =$ nombre de particules dissoutes étrangères au solvant,
$K =$ constante cryométrique.

C'est une loi-limite, valable aux grandes dilutions ; et K est obtenu en toute rigueur par l'extrapolation pour les valeurs nulles de m.

Mais K, défini par cette relation, s'exprime en fonction de la chaleur de fusion :

$$K = \lim \left[\frac{1}{\nu} \cdot \frac{\Delta t}{m}\right]_{m=0} = \frac{RT^2M}{JL_F \, 1\,000}.$$

$T =$ température absolue de fusion du solvant,
$M =$ masse moléculaire du solvant,
$L_F =$ chaleur de fusion moléculaire du solvant.

On voit là un moyen, théoriquement simple, de calculer la chaleur de fusion de sels utilisés comme solvants :

$$L_F = \frac{1}{500} \nu \frac{T^2}{\left(\frac{\Delta t}{m}\right)_{m=0}} M.$$

CHAPITRE II

Conditions d'application.

A) **Conditions venant de la nature chimique et cristallographique du solvant et du soluté.** — Pour que l'extrapolation à la limite, donc la détermination de la constante cryométrique K, soit aisée

il est préférable que les courbes de Raoult, représentant la variation de $\frac{\Delta t}{m}$ en fonction de la molarité m, soient des droites pratiquement horizontales ; ceci se produit toutes les fois que les solutions étudiées sont des solutions idéales, c'est-à-dire des solutions où les interactions entre les particules du corps dissous et du solvant sont identiques aux interactions caractéristiques de l'état liquide du solvant pur. Nous nous sommes en conséquence efforcée de déterminer la constante cryométrique à partir de l'étude de solutions idéales, à haute dilution ; mais l'obtention de solutions idéales n'a pas toujours été possible.

Parfois, même à partir de courbes cryométriques idéales, on ne peut atteindre la valeur réelle de la constante cryométrique à cause de la formation de cristaux mixtes. Une partie du soluté cristallise alors par refroidissement avec le sel en étude, venant ainsi modifier la nature du solvant. On pourrait, certes, parvenir à la valeur de la constante, même dans ce cas, en analysant la phase solide ; mais pratiquement ceci introduit des erreurs supplémentaires et diminue donc la précision de la méthode.

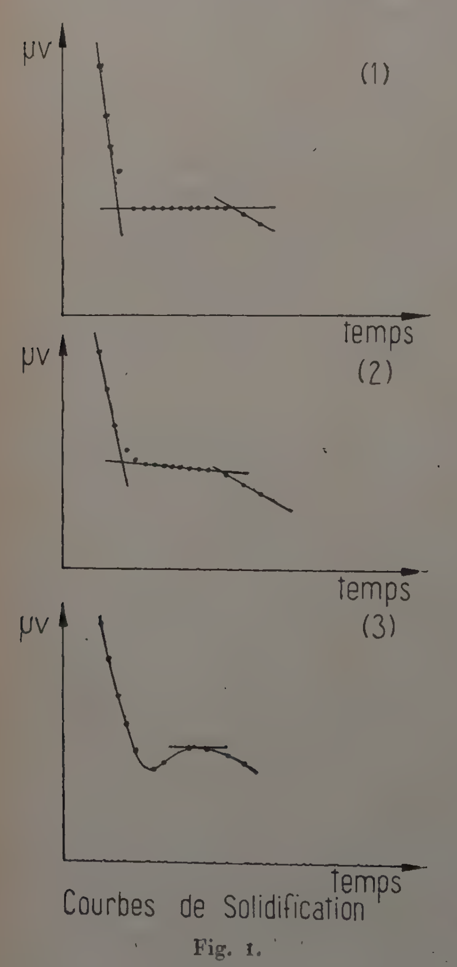
Il vaut donc mieux se placer dans des conditions telles qu'il n'y ait pas formation de cristaux mixtes.

Goldschmidt (10) prévoit la formation des mixtes, à la température ordinaire, lorsque les deux substances cristallines en présence ont en commun une maille période — les écarts des trois paramètres de la maille devant être inférieurs à 10 p. 100 — et lorsque les dimensions des ions qui se substituent sont du même ordre de grandeur. Mais, au voisinage de la fusion, la formation de cristaux mixtes est rendue plus facile par la modification instantanée des rayons des ions. C'est pourquoi, même en tenant compte des observations de Goldschmidt, on peut se trouver en présence de cristaux mixtes.

Nous avons choisi des solutés tels que l'un des ions qui les composent, soit de dimensions bien différentes de celles des ions du solvant. Par exemple, nous avons dissous NaF dans NaBr (rayon de $F^- = 1{,}33$ Å, rayon de $Br^- = 1{,}95$ Å). Mais pratiquement, nous avons conclu à l'absence de cristaux mixtes lorsque, pour un même solvant, deux solutés nous donnaient même dépression thermique monoparticulaire limite, cette dépression étant maximale. Il paraît bien invraisemblable, en effet, que deux solutés différents donnent des cristaux mixtes de même composition dans un même solvant.

B) **Pureté des sels.** — La condition essentielle de validité de la cryométrie, comme méthode de détermination de chaleurs de fusion, est l'obtention très précise de points de fusion, ou plus exactement de dépressions du point de fusion du solvant pur par addition de corps dissous. Or, le changement de phase se manifeste de façon différente sur la courbe de refroidissement, suivant le degré de pureté du sel étu-

dié. Il est essentiel, pour un bon repérage du point de fusion, *de manipuler avec des produits extrêmement purs* : produits Rhône-Poulenc pour analyses (R. P. P. A.), produits Merck pour analyses, etc. Dans ce cas, au changement de phase correspond un palier de la courbe de refroidissement (fig. 1, courbe 1). La moindre impureté peut modifier l'allure des courbes. Et si l'on suit en fonction du temps la courbe de refroidissement d'un produit insuffisamment purifié, la cristallisation se manifeste par un simple ralentissement du spot galvanométrique, correspondant à une variation de la pente de la courbe au moment de la cristallisation. On admet alors pour point de fusion le point d'intersection des tangentes aux deux parties successives de la courbe (fig. 1, courbe 2).



Courbes de Solidification

Fig. 1.

C) **Surfusion.** — Quelquefois, un autre phénomène, la surfusion, vient gêner la détermination de la température de fusion recherchée. Ce phénomène n'est pas lié à la pureté des sels puisque des produits purs pour analyses peuvent surfusionner. Et, pour l'éliminer, il n'existe pas de méthode absolue; la méthode convenant pour une substance peut être inefficace pour un autre produit. Il faut jouer sur les conditions expérimentales : surveiller les vitesses de réchauffement et de refroidissement du bain, modifier la position du creuset cryométrique dans le four et, en général, augmenter la vitesse d'agitation du bain. Il nous est arrivé que la surfusion soit tellement tenace que son élimination soit impossible, quelles que soient les conditions expérimentales. Si le phénomène est alors réduit et rigoureusement reproductible, nous prenons comme point de fusion le dôme de la surfusion (fig. 1, courbe 3).

D) **Reproductibilité.** — En outre, pour que ces dépressions thermiques aient un sens et nous permettent d'atteindre la valeur exacte de la constante cryométrique, nous nous sommes assurée de la reproductibilité du point de fusion des solvants et des solutions. Certains points de fusion peuvent, en effet, évoluer en fonction du temps, soit par suite d'une oxydation partielle (il y a, alors, autocryométrie c'est-à-dire dissolution de l'oxyde formé dans le sel en étude), soit d'une hydrolyse (produit hydrolysable incomplètement déshydraté) ou d'une décomposition thermique. Le point de fusion des solutions peut aussi évoluer en fonction du temps par suite de la volatilité du solvant, du corps dissous ou de composés entre solvant et soluté.

Il est donc indispensable de se placer dans des conditions telles qu'aucune de ces causes d'erreurs ne puisse se produire. Il faut en outre vérifier de nombreuses fois la reproductibilité dans le temps des courbes obtenues.

L'oxydation partielle est évitée en manipulant en atmosphère d'argon, très pur, anhydre ; l'hydrolyse des sels hydratés (cas du chlorure de lithium et des chlorures alcalino-terreux) ne se produit pas, si on opère une déshydratation complète des sels, en présence d'une surpression d'hydracide naissant, anhydre. Quant aux non-reproductibilités dues aux décompositions thermiques ou à la volatilité, apparaissant peu au-dessus du point de fusion, elles disparaissent si on surveille attentivement la température du bain et si on choisit bien le soluté, à moins qu'elles ne deviennent une cause d'impossibilité d'étude du produit par cryométrie (exemple $SrBr_2$).

Il évident que le solvant doit être préparé immédiatement avant son étude cryométrique et être renouvelé journellement.

Nous reviendrons en détail sur ce point lorsque nous exposerons les problèmes posés par chacun des halogénures étudiés.

DEUXIÈME PARTIE

TECHNIQUE

CHAPITRE III

Dispositif expérimental.

La cryométrie n'est autre chose qu'une analyse thermique délicate, puisqu'il s'agit d'obtenir, avec la plus grande précision possible, la température de fusion des sels étudiés et de leurs solutions ; ces tempé-

ratures s'échelonnent, pour les substances auxquelles nous avons consacré nos recherches, entre 640° K et 1 229° K. Les conditions expérimentales et les difficultés rencontrées sont très différentes à 640° K et 1 229° K.

Nous décrirons successivement le dispositif expérimental pour les sels non oxydables à l'air, puis pour les sels oxydables.

A) **Sels non oxydables à l'air.** — L'appareillage expérimental (fig. 2), du moins pour les sels non oxydables à l'air, est sensiblement le même que celui utilisé par Zarzycki pour ses cryoscopies dans le borate de lithium (44).

a) **Le four.** — Le four, amovible, d'une puissance d'un kilowatt, est constitué essentiellement par un cylindre en matériau réfractaire comportant 20 cannelures ; dans ces cannelures nous coulissons des résis-

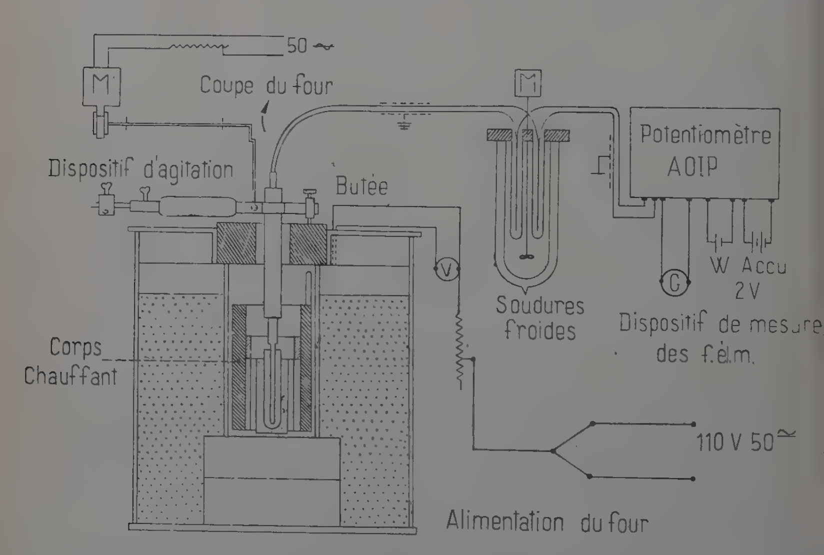


Fig. 2. — Schéma d'ensemble du dispositif expérimental.

tances en fil de nikrome ou de kanthal A, qui permettent d'atteindre la température de 1 350° K environ. Cette partie chauffante est placée dans une chemise en colarun, calorifugée par de la terre d'infusoires ou de la bourre d'amiante. Un ou plusieurs rhéostats, suivant le cas, permettent de faire varier l'intensité du courant de chauffe, le 110 volts alternatif, de 3 à 10 ampères.

b) **Le creuset.** — Nous avons utilisé deux sortes de creusets.

1) Creuset en graphite Carbone-Lorraine : très pur, imprégné et recuit pour être parfaitement imperméable et utilisable à haute température : c'est le seul qui convienne.

Certains creusets, en effet, fournis par différentes maisons, absorbaient une partie du bain ; ce phénomène donnait évidemment lieu à des résultats aberrants, la concentration du bain n'étant pas celle que nous supposions. D'autres creusets, par contre, parfaitement imperméables, n'étaient qu'imparfaitement purifiés et leurs impuretés se dissolvaient dans le bain. Ces deux types de creusets étaient ainsi tout à fait inutilisables.

Nous insistons sur le fait, qu'en dehors de leurs qualités de parfaites pureté et imperméabilité, les creusets doivent être tous du même calibre, afin que, pour un même poids d'un solvant donné, la hauteur du bain soit invariable. Ceci est essentiel pour que les courbes de refroidissement successives soient comparables. Ce sont des creusets cylindriques : hauteur totale 110 mm, épaisseur de paroi 10 mm et diamètre intérieur 40 à 30 mm, suivant que nous opérions dans l'air ou en atmosphère d'argon, que nous avons utilisés.

Ils sont couverts, pour éviter le rayonnement à la partie supérieure du bain, et, par là même, les surfusions, par un ou plusieurs couvercles de 15 mm de hauteur percés d'une ouverture centrale pour permettre le passage du couple et de sa gaine protectrice et réaliser en même temps l'agitation du bain de sel fondu.

Pour l'étude de NaBr, KBr, NaI, KI, $PbCl_2$, $PbBr_2$ et PbI_2, les creusets de graphite ont été choisis.

2) Creuset en platine. — Mais certains sels ne peuvent être expérimentés dans le graphite, soit qu'ils réagissent avec le carbone, c'est le cas des sels de baryum, soit qu'ils présentent une forte hygroscopicité lorsqu'ils n'ont pas été préalablement fondus. Il est nécessaire, dans ce cas, de manipuler dans des creusets de platine qui permettent de vérifier, en toute rigueur, le poids du bain après expérience.

Ces creusets sont les mêmes que ceux qu'a utilisés Mlle Bourlange pour ses études de sels oxygénés (3). Ils sont de forme tronconique, surmontés d'une collerette qui supporte les couvercles en alumine frittée et rend plus facile l'introduction du creuset dans le four ou son retrait.

Une pièce supplémentaire : une gaine en alumine frittée ou en porlaine alumineuse, sert à isoler le creuset de platine du four en céramique. Car, à haute température le platine peut être attaqué par les silicates. Cette gaine présente en plus l'avantage de servir de support au creuset et d'éviter qu'il ne se déforme.

c) **Le couple et le protège-couple.** — 1) Le couple. — Dans le domaine de température que nous explorons, le couple Le Chatelier en platine, platine rhodié 10 p. 100, épaisseur 5/10 mm, présente les conditions de sensibilité et de fidélité requises. Les deux fils du couple sont isolés par des perles bifilaires en alumine frittée.

2) Le protège-couple. — α) *Protège-couple en nickel.* — Le couple est lui-même isolé du bain par une gaine protectrice. Celle-ci est en nickel de 250 mm de hauteur pour les sels étudiés à l'air et atteint 640 mm pour les sels étudiés sous argon, dans les creusets de graphite.

β) *Protège-couple en platine rhodié 10 p. 100.* — Au creuset de platine rhodié nous avons associé, afin d'éviter les effets de pile, un protège-couple de platine rhodié à 10 p. 100. Pour réduire l'inertie des échanges thermiques cette gaine protectrice de 640 mm de long, dans le cas des sels oxydables à l'air, n'a que 0,3 mm d'épaisseur ; aussi faut-il manipuler l'ensemble couple-protège-couple avec beaucoup de soins, pour éviter qu'il ne se déforme ou ne se brise.

d) **Le dispositif d'agitation.** — Afin d'uniformiser la température du bain, nous l'agitons à l'aide du protège-couple lui-même. A cet effet, celui-ci est relié à un moteur électrique par l'intermédiaire d'un excentrique. L'agitation doit être régulière et de vitesse constante mais variable avec le sel étudié. Parfois, par suite d'une mauvaise agitation ou tout simplement d'une agitation insuffisante, la courbe de refroidis-

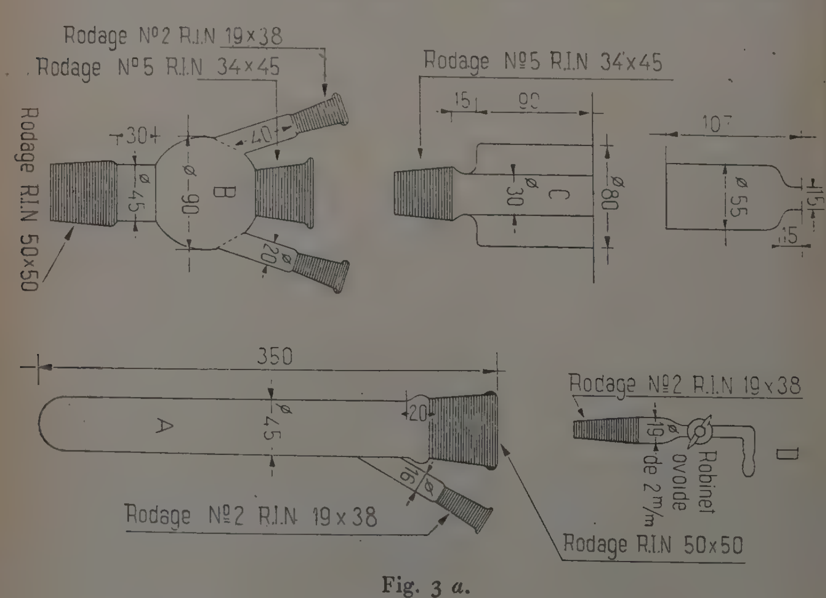


Fig. 3 *a*.

sement est irrégulière et le palier de cristallisation à peine visible ou non reproductible. Il est ainsi indispensable pour la bonne marche des expériences de bien régler cette agitation.

B) **Cas des sels oxydables à l'air.** — L'appareillage expérimental se complique, et, au montage précédemment décrit, s'ajoute un vase clos qui est, selon la température de fusion de la substance en étude, en pyrex ou en silice.

Ce vase se compose de trois parties (fig. 3).

— Le tube-laboratoire proprement dit, destiné à contenir le creuset et sa charge, est un tube cylindrique de 350 mm de hauteur, terminé à la partie supérieure par un rodage normalisé (R. I. N. 50 × 50). Comme le verre pyrex et la silice sont de mauvais conducteurs, ce rodage se trouve à une distance suffisante du four pour rester étanche et ne pas se gripper même dans le cas du chlorure de baryum qui fond pourtant à 1 229° K.

Ce tube est muni, à 250 mm de hauteur, d'une tubulure latérale rodée (R. I. N. n° 2) servant à l'arrivée de l'argon au-dessus du bain.

Dans le rodage supérieur s'emboîte la deuxième partie de l'appareil clos. Elle comporte deux tubulures latérales rodées et un rodage central.

— La première tubulure latérale sert au départ de l'argon. Un robinet rodé s'emboîte dans ce rodage et permet de fermer l'appareil quand la circulation d'argon est inutile.

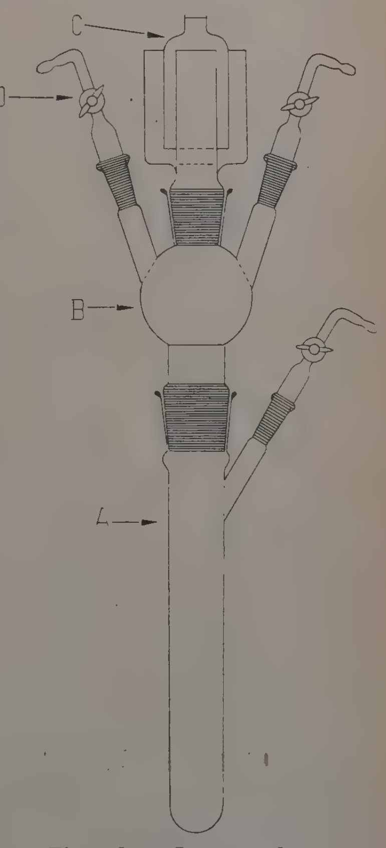


Fig. 3 *b*. — Le vase clos.

— La deuxième tubulure, fermée par un simple bouchon rodé, devait servir initialement à l'introduction dans le bain du corps dissous. Mais ceci s'est révélé, à l'usage, impossible ; car on ne peut à une telle distance guider suffisamment le soluté par un fil de platine flexible

pour l'introduire dans le bain. Et ce deuxième rodage a servi uniquement, comme dispositif de sécurité, au départ d'argon lorsque le robinet du premier rodage se trouvait grippé ou mal ouvert.

Au sommet, un autre rodage (R I. N. n° 5) permet l'adjonction étanche au système d'un joint à mercure, qu'en fait nous avons rempli d'huile de vaseline. A la partie mobile du joint nous avons soudé directement l'extrémité supérieure du protège-couple. Ceci permet l'agitation du bain en atmosphère contrôlée.

Avant la fusion du sel, ce rodage est fermé par un bouchon rodé en pyrex.

e) **Dispositif de mesure des températures.** — Nous disposons pour la mesure des températures d'un potentiomètre de précision A. O. I. P. et d'un galvanomètre très sensible.

Nous mesurons la température par la méthode dynamique : on compense partiellement, par l'intermédiaire du montage potentiométrique, la f. é. m. inconnue par une f. é. m. connue et, pour une compensation constante, on suit en fonction du temps l'évolution du spot sur l'échelle galvanométrique.

Ceci exige un étalonnage précis du montage, établissant une correspondance entre l'échelle centimétrique et l'échelle des températures.

La méthode d'opposition, plus rigoureuse théoriquement, est en pratique difficilement réalisable dans le cas des sels fusibles à haute température.

CHAPITRE IV

Mode opératoire.

A) **Déshydratation des sels.** — Avant toute mesure cryométrique, il est indispensable de procéder à la déshydratation des sels en étude, soit qu'il s'agisse de sels cristallisés avec nH_2O ou de sels hygroscopiques.

Certains d'entre eux, n'exigeant aucune précaution particulière, se déshydratent à l'étuve ; tels sont le bromure de sodium à $2H_2O$ Prolabo et le bromure de potassium. Pour les sels de plomb et d'argent, il faut opérer à l'abri de la lumière. Tous ces produits sont maintenus à l'étuve, vers 180° C, jusqu'à poids constant.

D'autres, oxydables à l'air, sont déshydratés dans le tube laboratoire sous argon.

Le chlorure de lithium et les chlorures alcalino-terreux posent un problème plus délicat; car ils sont à la fois oxydables, hydrolysables dans leur eau de cristallisation et hygroscopiques. Ils sont desséchés dans un four auxiliaire assez puissant pour atteindre la température

de 400° C. Au cours de l'opération, de l'acide chlorhydrique naissant passe dans le tube laboratoire où se trouvent le creuset et sa charge de produit à déshydrater, et entraîne la vapeur d'eau à l'extérieur. L'acide chlorhydrique naissant nécessaire à la déshydratation s'obtient en faisant tomber goutte à goutte, à l'aide d'une ampoule à brome, de l'acide sulfurique concentré sur du chlorure de sodium fondu imprégné d'acide chlorhydrique concentré placé dans un ballon qui peut être maintenu à la température de 200° C. On règle le débit d'acide chlorhydrique en agissant sur l'intensité du courant de chauffe du ballon. Pour que l'acide chlorhydrique naissant soit parfaitement anhydre, il passe successivement dans trois flacons laveurs contenant de l'oléum et dans une colonne déshydratante à anhydride phosphorique, avant de pénétrer dans le tube servant à la déshydratation du sel. A la sortie, les vapeurs d'acide chlorhydrique contenant de l'eau sont absorbées par de la soude.

Quand il n'y a plus de dégagement de vapeur d'eau, on coupe le courant du four à déshydratation. Et pendant le refroidissement, on remplace progressivement l'acide chlorhydrique par de l'argon anhydre. Puis, les sels déshydratés sont maintenus dans un dessiccateur avant d'être pesés.

B) **La cryométrie proprement dite.** — La méthode expérimentale a été déjà décrite dans tous ses détails par Zarzycki (44). Nous rappelons qu'elle consiste à relever en fonction du temps et successivement les courbes de refroidissement du solvant pur et des solutions de sels dans ce solvant,

Les sels oxydables sont étudiés dans le tube en silice ou en pyrex, selon la température maximale que doit atteindre le bain. Pendant toute la durée des expériences, circule dans le tube un courant d'argon très pur, soigneusement désoxygéné par passage sur de la tournure de cuivre à 700° C dans un four vertical et déshydraté dans de l'acide sulfurique concentré et dans une colonne contenant de l'anhydride phosphorique,

Lorsque nous remplaçons, au moment de la fusion, le bouchon rodé qui clôt l'appareil en l'absence du protège-couple par le joint à mercure et le protège-couple qui lui est solidaire, nous augmentons la pression d'argon, afin d'éviter toute rentrée d'air. Nous l'augmentons aussi, quand nous devons soulever la partie supérieure de l'appareil au niveau du premier rodage central, pour l'introduction du soluté fixé à l'extrémité d'une longue tige métallique. Il est évident que nous devons accomplir ces opérations le plus rapidement possible. En dehors de ces manipulations, la pression d'arrivée de l'argon anhydre est fixée à une certaine valeur à l'aide du compte-bulles à SO_4H_2 concentré.

TROISIÈME PARTIE

CHAPITRE V

Précision de la méthode.

Avant d'exposer nos résultats, nous rappelons qu'un certain nombre de déterminations de chaleurs de fusion ont été faites par l'exploitation des diagrammes thermiques binaires, en particulier par K. Kelley (16), en partant de la relation :

$$\Delta H_A = - R \left(\frac{\partial L_n N_A \gamma_A}{\partial \frac{1}{T}} \right)_P$$

où N_A = fraction particulaire du solvant,
γ_A = coefficient d'activité du solvant,
ΔH_A = chaleur de fusion.

On sait que ce coefficient γ_A est égal à l'unité pour les solutions idéales. Dans ce cas, si on construit la courbe $L_n N_A$ en fonction de $\frac{1}{T}$, la pente de la courbe permet d'atteindre la chaleur de fusion. Mais, l'auteur reconnaît avoir négligé, faute de renseignements, pour les solutions non idéales, le coefficient d'activité. Or, celui-ci peut prendre des valeurs importantes et il n'est pas toujours possible de tracer avec précision la tangente à l'origine. D'autre part, il n'exclut pas pour ses calculs les diagrammes entre sels donnant des cristaux mixtes. Enfin, pour ses déterminations, il exploite des diagrammes thermiques binaires établis, avec une plus ou moins grande précision, par différents expérimentateurs et fait une moyenne de tous les résultats obtenus.

A propos des halogénures alcalins, il signale en particulier que les valeurs individuelles trouvées varient dans de telles proportions qu'elles sont sans signification. Seule une moyenne peut avoir un sens. Il pense que cette diversité des valeurs trouvées est due à la grande difficulté que présente l'étude de ces sels fondus du fait de leur grande agressivité.

Etant donné les approximations faites par l'auteur, ses valeurs ne peuvent constituer qu'un ordre de grandeur, et nous voyons que le problème mérite d'être reconsidéré.

Cette technique est reprise en U. R. S. S. pour les halogénures de titane (42).

J. Bousquet et M. Dodé (4) améliorent cette méthode de calcul en

déterminant les coefficients d'activité. Leur technique permet de déterminer la chaleur de fusion de l'un des constituants d'un système binaire à partir du diagramme de fusion et de la chaleur de fusion de l'autre constituant :

$$L_n N_A \gamma_A = \frac{L_A}{R}\left[\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T}\right]$$

$$L_n N_B \gamma_B = \frac{L_B}{R}\left[\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T}\right].$$

Ils y adjoignent la relation de Gibbs-Duhem :

$$N_A dL_n \gamma_A + (1 - N_A) dL_n \gamma_B = 0$$

où N_A = fraction particulaire du constituant A,
N_B = fraction particulaire du constituant B,
γ_A = coefficient d'activité de A,
γ_B = coefficient d'activité de B,
L_A = chaleur de fusion de A, connue,
L_B = chaleur de fusion à déterminer,
T_A = température de fusion de A pur,
T_B = » » de B pur.

Ils ont ainsi déterminé la chaleur de fusion de KI à partir du diagramme KI — K_2SO_4. Nous avons aussi utilisé cette méthode au laboratoire (2) (33) (34). Mais nous nous sommes aperçus que nous ne pouvions aboutir ainsi qu'à un ordre de grandeur de la chaleur de fusion. C'est qu'en effet, cette méthode suppose d'une part, la connaissance exacte de la chaleur de fusion du corps de référence et de son point de fusion ; et, d'autre part, le calcul très précis du coefficient d'activité ; conditions extrêmement difficiles à réunir.

La cryométrie qui permet par contre d'atteindre plus directement la chaleur de fusion, est, selon nous, une méthode plus satisfaisante.

Précision de la méthode. — Comme nous l'avons indiqué au début de ce mémoire, nous calculons la chaleur de fusion à partir de la formule de Van't Hoff :

$$L_F = \frac{R}{J}\frac{T^2}{K}\frac{M_s}{1\,000}$$

$$\frac{dL_F}{L_F} = 2\frac{dT}{T} + \frac{d\left(\frac{\Delta t}{m}\right)}{\left(\frac{\Delta t}{m}\right)}.$$

$\frac{dT}{T}$ est négligeable devant $\frac{d\left(\frac{\Delta t}{m}\right)}{\left(\frac{\Delta t}{m}\right)}$.

La précision avec laquelle nous obtenons L_r dépend de celle avec laquelle est connu K.

$$K = \frac{1}{\nu}\left(\frac{\Delta t}{m}\right)_{m=0}.$$

Tout revient donc à déterminer l'erreur $\frac{dK}{K}$.

A titre d'exemple, calculons la précision avec laquelle est déterminée la chaleur de fusion du bromure de sodium.

Au voisinage de 740° C, à 1° C correspondent 10,6 μv. Soient :
Δ l'abaissement lu sur l'échelle galvanométrique, en mm,
x le déplacement du spot pour 20 μv, en mm,
Δt^o C l'abaissement en degré C :

$$\Delta t^o\,C = \frac{\Delta'}{10{,}6} \times \frac{20}{x}$$

pour NaBr $x = 92$ mm.

D'autre part on sait que :

$m = \frac{p \times 1\,000}{M}$ nombre de moles de soluté dans 1 000 g de solvant.

Donc :

$$\frac{\Delta t}{m} = \frac{\Delta'}{10{,}6} \times \frac{20}{x} \times \frac{P \cdot M}{p \cdot 1\,000}$$

où P = poids du solvant,
M = masse moléculaire du corps dissous,
p = masse en gramme du corps dissous.

$$\frac{d\left(\frac{\Delta t}{m}\right)}{\left(\frac{\Delta t}{m}\right)} = \frac{d\Delta'}{\Delta'} + \frac{dx}{x} + \frac{dp}{p} + \frac{dP}{P} + \frac{dM}{M}$$

$$\frac{d\Delta'}{\Delta'} \sim \frac{2}{100}$$

$$\frac{dx}{x} \sim \frac{1}{100}.$$

L'erreur $\frac{dp}{p}$ dépend du poids de corps dissous, on voit l'avantage que présentent les solutions idéales permettant l'obtention d'abaissements proportionnels pour des concentrations de corps dissous relativement grandes. Pour NaBr la valeur de p la plus petite est de l'ordre de 140 mg. Donc :

$$\frac{dp}{p} < \frac{1}{100}$$

$\frac{dP}{P}$ et $\frac{dM}{M}$ sont négligeables.

$$\frac{d\left(\frac{\Delta t}{m}\right)}{\left(\frac{\Delta t}{m}\right)} \sim \frac{4}{100}.$$

Dans le cas du bromure de sodium, où les points de cristallisation sont bien reproductibles, nous voyons que les erreurs sont de l'ordre de $\frac{4}{100}$.

$$K = 38,0 \pm 1,5$$
$$F_F = 5\,520 \pm 220 \text{ cal/mole.}$$

Ainsi, la précision de la méthode se révèle-t-elle satisfaisante, alors que Kelley, pour établir la chaleur de fusion de NaBr, fait des moyennes de valeurs présentant des écarts de plus de 800 cal.

CHAPITRE VI

Résultats expérimentaux.

Nous avons classé les résultats expérimentaux en trois séries :
A) Les halogénures alcalins.
B) Les halogénures alcalino-terreux.
C) Les halogénures d'argent et de plomb.
Ces résultats sont groupés dans les tableaux I, II, III, IV.

Tableau I. — *Halogénures alcalins.*

A) *Bromure de sodium* R. P. P. A. à $2\,H_2O$ (Prolabo).

$T_F = 1\,014°$ K.

P	Soluté	p	p. 1 000	m	Δ_{mm}	$\Delta_{\mu v}$	Δt °C	$\frac{\Delta t}{m}$
140	NaF = 42	0,138 0,207 0,276 0,414	0,985 1,478 1,971 2,957	0,0234 0,0352 0,0469 0,0704	44 66 88 128	9,5 14,3 19,1 27,8	0,90 1,35 1,79 2,61	38,4 38,2 38,2 37,0
140	$BaBr_2$ = 297	0,975 1,950 2,925	6,964 13,928 20,892	0,0234 0,0468 0,0703	43 86 129	9,3 18,7 28,0	0,878 1,758 2,636	37,5 37,5 37,5

B) *Bromure de potassium* R. P. P. A. (Prolabo). $T_F = 1\,005^\circ$ K.

P	Soluté	p	p. 1 000	m	Δ_{mm}	$\Delta_{\mu v}$	Δt °C	$\frac{\Delta t}{m}$
Dans le creuset de graphite = 100.	KF = 58	0,155	1,550	0,6264	53	11,5	1,08	41
		0,310	3,100	0,0527	106	23,0	2,17	41
		0,465	4,650	0,0791	157	34,2	3,22	40
Platine : 46,9	LiBr = 87	0,081	1,727	0,0198	40	8,7	0.82	41
46,45		0,162	3,487	0,0400	80	17,3	1,62	41
»		0,243	5,230	0,0600	119	25,8	2,42	40
»		0,324	6,908	0,0794	152	33,0	3,10	39
	AgBr	se décompose						

C) *Bromure de lithium pur pour analyses* (Labo du Bois de Boulogne). $T_F = 819^\circ$ K.

P	Soluté	p	p. 1 000	m	Δ_{mm}	$\Delta_{\mu v}$	Δt °C	$\frac{\Delta t}{m}$
53	KBr = 119	0,101	1,887	0 0158	32	6,2	0,62	39
53,4		0,136	2,547	0,0214	43	8,3	0,83	39.
53		0,202	3,773	0,0317	64	12,4	1,24	39
»		0,303	5,660	0,0475	83	16,1	1,61	33
»		0,404	7,547	0,0634	103	20,0	2	31
53,6	$BaBr_2$ = 297	0,250	4,664	0,0156	29	6.0	0,60	38.4
		0,375	6,998	0,0234	43	8,9	0,89	38

Dans creuset de platine, en atmosphère d'argon.

D) *Chlorure de lithium.* Merck. $T_F = 876^\circ$ K.

P	Soluté	p	p. 1 000	m	Δ_{mm}	$\Delta_{\mu v}$	Δt °C	$\frac{\Delta t}{m}$
33	RbCl = 121	0,205	6,212	0,513	44	8,8	0,86	16,8
34,4		0,308	8,953	0,0740	64	12,8	1,25	16,9
33		0,411	12,454	0,1030	89	17,8	1,74	16,9
»		0,616	18,660	0,1540	120	24	2,35	12,6
35	$BaCl_2$ = 208.27	0,357	10.200	0,0489	42	8.4	0,82	16,8
35		0,713	20,400	0,0978	86	17,2	1,68	17,2
»		1,071	30.600	0.1467	130	26	2,55	17,3
29,39	KCl = 74,5	0,080	2,721	0.0365	26	5,2	0,51	14
»		0,160	5,442	0,0730	52	10,4	1,02	14
»		0,240	8,163	0,1095	78	15,6	1,53	14

E) *Iodure de sodium pur sec* (Prolabo).
$T_F = 926° K$.

P	Soluté	*p*	p. 1 000	*m*	Δ_{mm}	$\Delta_{\mu v}$	Δt ° C	$\frac{\Delta t}{m}$
150	NaF = 42	0,111	0,740	0,0176	41	8,8	0,85	48
»		0,222	1,480	0,0352	83	17,5	1,68	47,5
»		0,333	2,220	0,0528	126	26,5	2,55	48
»		0,444	2,960	0,0704	164	34,5	3,32	47
151	CsI = 260	0,687	4,549	0,0175	43	9,0	0,86	49
»		1,374	9,098	0,0349	83	17,5	1,63	48
»		2,061	13,647	0,0525	—	—	—	—
150	CdI_2	Le point de fusion remonte en fonction du temps : Décomposition						

F) *Iodure de potassium*. R. P. P. A. (Prolabo).
$T_F = 952° K$.

P	Soluté	*p*	p. 1 000	*m*	Δ_{mm}	$\Delta_{\mu v}$	Δt ° C	$\frac{\Delta t}{m}$
130	KF = 58	0,156	1,200	0,0206	47	10,3	0,98	47,6
»		0,208	1,600	0,0276	64	14,1	1,34	48,6
»		0.312	2,400	0,0414	99	21.7	2,06	50
»		0,416	3,200	0,0552	128	28,1	2,67	48
»	K_2SO_4 = 174	0,468	3,600	0,0206	48	10,5	0,99	48
»		0,702	5.400	0,0309	72	15,8	1,50	48
»		0.936	7,200	0,0414	98	21,5	2,04	49
»		1,404	10,800	0,0618	152	33,4	3,16	50

TABLEAU II. — *Halogénures alcalino-terreux.*

A) *Chlorure de strontium* à 6 H_2O R. P. P. A. (Prolabo).
$T_F = 1\,143° K$.

P	Soluté	*p*	p. 1 000	*m*	Δ_{mm}	$\Delta_{\mu v}$	Δt ° C	$\frac{\Delta t}{m}$
58	LiCl = 42,4	0,023	0,3965	0,00935	46	10,45	0,94	101
»		0,046	0,7931	0,01870	93	21,1	1,90	102
»		0,068	1,1724	0,02765	142	32	2,90	104
»		0,091	1,5689	0,03700	189	42,9	3,86	104
55,3	NaCl = 58,45	0,057	1,0307	0,01763	89	20,2	1,82	103
»		0,086	1,5551	0,02660	133	30,2	2,72	102
»		0,115	2,0795	0,03555	176	40,0	3,60	101

B) *Chlorure de baryum* à 2 H_2O R. P. P. A. (Prolabo).

$T_F = 1\,229^0$ K.

P	Soluté	p	p. 1 000	m	Δ_{mm}	$\Delta_{\mu v}$	Δt ° C	$\frac{\Delta t}{m}$
80	NaCl = 58,45	0,023	0,2875	0,0049	35	8,75	0,77	156
80		0,0365	0,4562	0,0078	61	15,25	1,34	172
80,5		0,047	0,5871	0,0100	81	20,25	1,78	177
»		0,0705	0,8796	0,0150	130	32,5	2,86	190
»		0,057	0,7270	0,0124	105	26,25	2,31	186
78,4		0,0685	0,8737	0,0149	130	32,50	2,86	191
73,5	LiCl = 42,4	0,115	0,1564	0,0037	25	6,25	0,55	149
75		0,0175	0,2333	0,0055	41	10,25	0,90	164
73,5		0,023	0,3128	0,0074	58	14,50	1,28	173
75		0,036	0,4800	0,0113	95	23,75	2,09	184
»		0,051	0,6800	0,0160	139	34,75	8,06	190
»		0,066	0,8800	0,0207	171	42,75	3,76	181

C) *Bromure de baryum pur* (Prolabo).

$T_F = 1\,126^0$ K.

P	Soluté	p	p. 1 000	m	Δ_{mm}	$\Delta_{\mu v}$	Δt ° C	$\frac{\Delta t}{m}$
75	NaBr = 103	0,062	0,826	0,0080	40	9,52	0,86	107
»		0,124	1,653	0,0160	80	19,05	1,71	107
»		0,186	2,480	0,0240	113	26,90	2,42	101
75	LiBr = 87	0,052	0,693	0,0080	41	9,76	0,88	110
»		0,104	1,387	0,0159	80	19,05	1,71	107

TABLEAU III. — *Halogénures d'argent.*

A) *Chlorure d'argent* (Prolabo) (sans indication du degré pureté).

P	Soluté	p	p. 1 000	m	Δmm	Δ µv	Δt° C	Δt/m
74,28	RbCl = 121	0,112	1,507	0,0124	36	6,4	0,66	53
»		0,224	3,015	0,0248	71	12,7	1,30	52,5
»		0,336	4,522	0,0373	107	19,1	1,96	53
»		0,448	6,03	0,0497	141	25,2	2,59	52
74,28	KCl = 74,55	0,069	0,929	0,0124	37	6,6	0,68	54
»		0,138	1,858	0,0248	69	12,3	1,27	51
»		0,207	2,786	0,0372	105	18,75	1,93	52
»		0,276	3,716	0,0496	139	24,8	2,55	51,5
65,6	$PbCl_2$ = 278	0,364	5,550	0,0200	41	7,3	0,75	37,5
»		0,728	11,100	0,0400	82	14,6	1,50	37,5
»		1,092	16,650	0,0600	126	23,4	2,41	40
»		1,456	22,200	0,0800	165	29,4	3,02	37,5

B) *Bromure d'argent* (Prolabo).

$T_F = 691°$ K.

P	Soluté	p	p. 1 000	m	Δmm	Δ µv	Δt° C	Δt/m
88	KBr = 119	0,177	2,011	0,0168	82	13,9	1,44	86,5
»		0,264	3,000	0,0252	123	20,8	2,17	86
»		0,352	4,000	0,0336	164	27,8	2,89	86
90	$BaBr_2$ = 297	0,225	2,500	0,0084	41	7	0,73	86,5
»		0,450	5,000	0,0168	82	13,9	1,44	86
»		0,675	7,500	0,0252	119	20,2	2,10	83
»		0,990	1 100	0,0370	164	27,8	2,89	80
»		1,215	1,350	0,0454	194	32,8	3,42	75

Tableau IV. — *Halogénures de plomb.*

A) *Chlorure de plomb pur précipité* (Prolabo).

$T_F = 768^o$ K.

P	Soluté	p	p. 1 000	m	Δ_{mm}	$\Delta_{\mu v}$	Δt ° C	$\frac{\Delta t}{m}$
200	NaCl	0,185	0,925	0,0158	46	8,9	0,91	57.5
»	= 58,5	0,370	1,850	0,0316	92	17,9	1,83	58
»		0,554	2,770	0,0473	138	26,8	2,73	58
200	LiCl	0,132	6,600	0,0155	45	8,7	0,90	58
»	= 42,4	0,264	13,200	0,0310	91	17,6	1,79	58
»		0,396	19,800	0,0466	130	25,2	2,57	55

B) *Bromure de plomb pur* (Prolabo).

$T_F = 640^o$ K.

P	Soluté	p	p. 1 000	m	Δ_{mm}	$\Delta_{\mu v}$	Δt ° C	$\frac{\Delta t}{m}$
232	NaBr	0,308	1,327	0,0128	42	6,7	0,71	56
»	= 103	0,464	2,000	0,0194	68	10,8	1,15	59.4
»		0,696	3,000	0,0291	104	16.6	1,76	60
232	KBr	0,536	2,310	0,0194	67	10,7	1,13	58
»	= 119	0,804	3,465	0,0291	104	16,6	1,76	60

C) *Iodure de plomb pur* (Prolabo).

$T_F = 678^o$ K.

P	Soluté	p	p. 1 000	m	Δ_{mm}	$\Delta_{\mu v}$	Δt °C	$\frac{\Delta t}{m}$
231	$PbCl_2$ = 278	0,287	1,242	0,0044	31	5,2	0,54	60
»		0,574	2,484	0,0089	63	10,6	1,11	62
»		1,164	5,038	0,0181	130	22	2,31	63
230	NaI = 150	0,347	1,500	0,0100	42	7,4	0,77	77
»		0,694	3,000	0,0200	83	14,6	1,53	76
»		1,041	4,500	0,0300	120	21	2,21	73
230	RbI = 212,4	0,245	1,065	0,0050	30	5,2	0,55	110
»		0,490	2,130	0,0100	60	10,5	1,10	110
»		0,735	3,195	0,0150	80	14,0	1,47	98
230	CsI = 260	0,300	1,304	0,0050	29	5,1	0,54	108
»		0,600	2,608	0,0100	60	10,5	1,10	110
»		0,900	3,912	0,0150	80	14,0	1,47	98

CHAPITRE VII

Traduction graphique des résultats expérimentaux.

Les courbes de Raoult représentant l'abaissement molaire $\frac{\Delta t}{m}$ en fonction de la molarité m du soluté sont consignées dans les pages suivantes (fig. 4 à 17).

On voit que la plupart de ces courbes sont des droites pratiquement horizontales dans la zone de molarité étudiée, car nous avons essayé de nous limiter à l'étude des solutions idéales.

Les solutions de NaCl et LiCl dans $BaCl_2$ font exception. Notons, qu'elles nous donnent toutefois, même extrapolation à la limite.

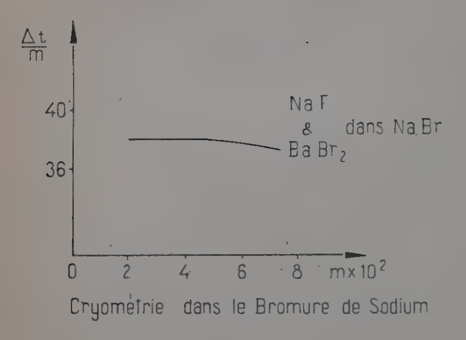


Fig. 4.

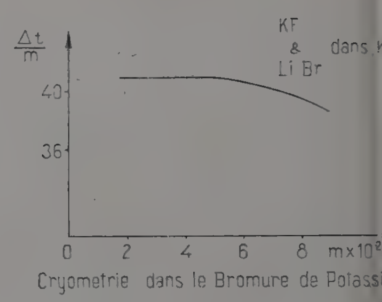


Fig. 5.

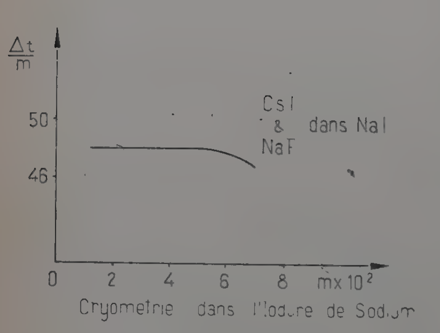


Fig. 6.

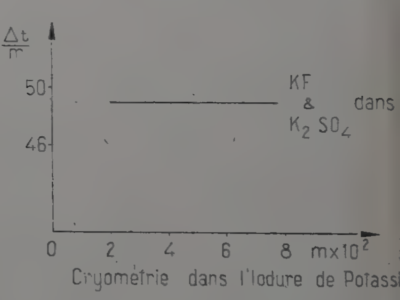


Fig. 7.

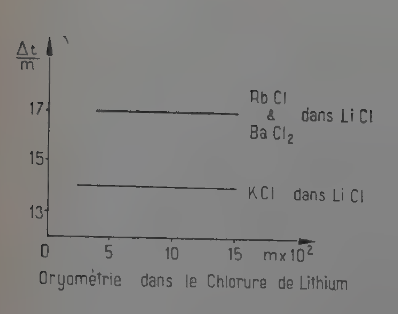


Fig. 8.

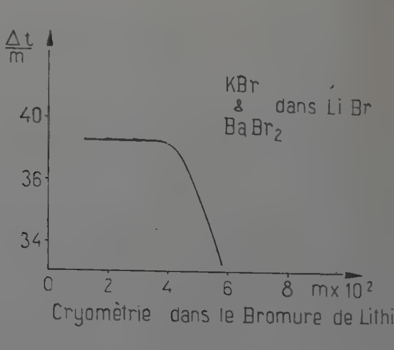


Fig. 9.

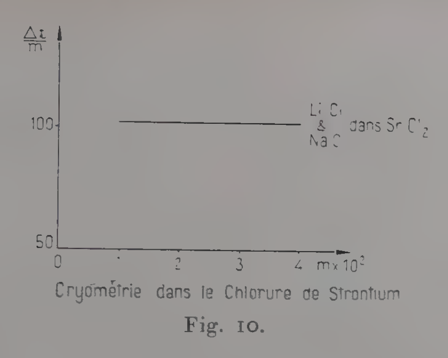


Fig. 10.

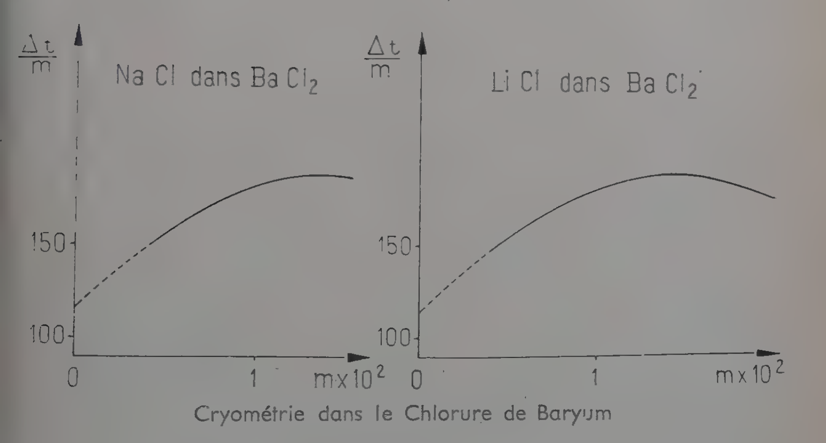


Fig. 11.

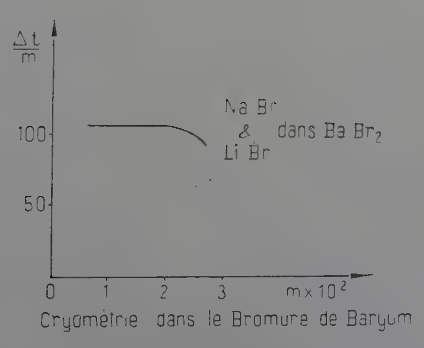


Fig. 12.

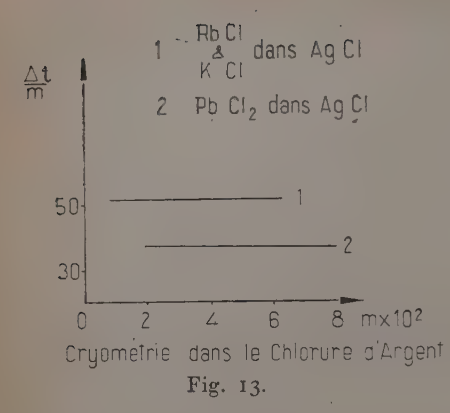


Fig. 13.

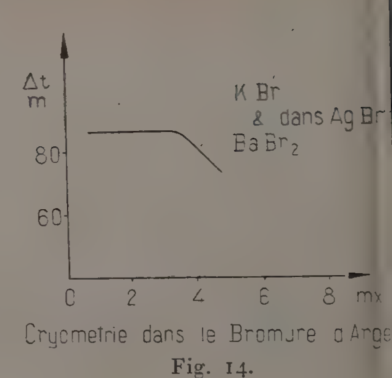


Fig. 14.

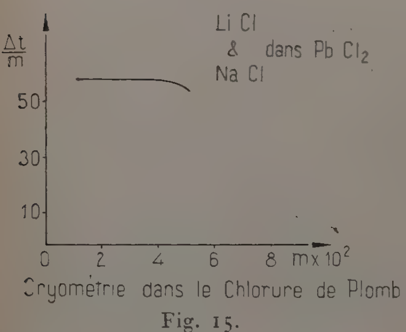


Fig. 15.

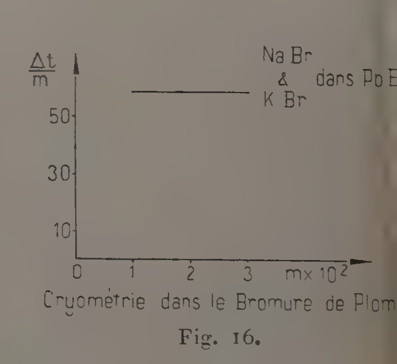


Fig. 16.

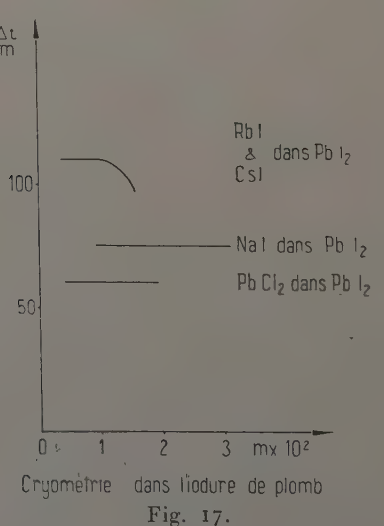


Fig. 17.

CHAPITRE VIII

Analyse détaillée des expériences.

I. Halogénures alcalins.

Nous nous sommes limitée à l'étude des bromures et iodures de sodium et de potassium, du bromure et du chlorure de lithium, le chlorure de sodium ayant été étudié auparavant au laboratoire par J. Harrison (15) et le chlorure de potassium par Lyashenko (23).

A) **Halogénures alcalins vérifiant le critère entropique. — NaBr.** — Son étude n'a pas présenté trop de difficultés. Nous l'avons obtenu par déshydratation, à l'étuve, vers 180° C, dans des capsules en pyrex, de NaBr $2\,H_2O$ R. P. P. A, produit Prolabo. En perdant son eau de cristallisation, le sel adhère aux parois du récipient de pyrex et se prend en une masse compacte et dure. D'où, perte obligatoire d'une partie du produit et une certaine difficulté à le sortir du creuset servant à la déshydratation.

Le creuset cryométrique était en graphite ; mais le graphite devait être imperméabilisé par imprégnation de bakélite et recuisson lente, car le bromure de sodium s'infiltrait dans les parois du creuset, entraînant ainsi des pertes de poids du solvant suffisantes pour être la cause de résultats aberrants. Notons que ce phénomène ne se rencontrait pas avec le fluorure de sodium ou la cryolithe.

Les courbes cryométriques obtenues à partir des solutions de NaF et $BaBr_2$ sont sensiblement des horizontales (fig. 4), dans la zone de molarité étudiée. L'extrapolation à la limite est donc aisée et la valeur de la chaleur de fusion trouvée, satisfaisante.

$$L_F = 5\,520 \pm 220 \text{ cal}$$
$$S_F = 5{,}44 \pm 0{,}22 \text{ cal/mole/degré}$$
$$\nu_F = 1{,}82 \pm 0{,}07.$$

Nous remarquons que NaBr vérifie pratiquement le critère entropique.

KBr. — Nous avons utilisé pour nos cryométries, après pulvérisation et séchage à l'étuve, KBr R. P. P. A. Prolabo.

En prenant comme soluté KF nous avons obtenu une courbe de Raoult horizontale. Nous référant alors à un diagramme thermique

indiqué par Gemtchoujny (9), nous avons voulu confirmer ce résultat par l'étude des solutions de AgBr. Mais, cette étude s'est révélée impossible par suite de la décomposition, à cette température, de AgBr. Par ailleurs, l'étude par dissolution de K_2SO_4 semblait révéler l'existence de cristaux mixtes.

Nous avons alors entrepris des mesures sur des solutions de LiBr (fig. 5). Ces dernières études ont été faites dans des creusets de platine en atmosphère d'argon et elles ont confirmé les résultats trouvés pour les solutions de KF :

$$L_F = 5\,930 \pm 240 \text{ cal/mole}$$
$$S_F = 5{,}88 \pm 0{,}25 \qquad \nu_F = 1{,}96 \pm 0{,}07.$$

KBr vérifie le critère entropique. Kelley donnait comme ordre de grandeur de la chaleur de fusion 5 000 cal/mole (16).

NaI. — Le fait que NaI s'oxyde, lorsqu'il est chauffé au rouge, à l'air, nous a obligée à l'étudier dans le vase clos sous argon. L'étude de NaI a été faite dans des creusets de graphite Carbone-Lorraine. Les solutions de NaF et CsI sont idéales, et nous donnent comme valeur de la chaleur de fusion de NaI :

$$L_F = 5\,300 \pm 210 \text{ cal/mole}$$
$$S_F = 5{,}72 \pm 0{,}23 \text{ cal/mole/degré}$$
$$\nu_F = 1{,}92 \pm 0{,}07.$$

L'iodure de sodium vérifie le critère entropique tout comme le fluorure, le chlorure et le bromure de sodium.

Nous avons tenté l'étude des solutions de AgI et CdI_2. Mais ces deux substances, même en solution, sont décomposées à la température de fusion de l'iodure de sodium. C'est pourtant de l'étude de ces deux diagrammes thermiques que Kelley a déduit la chaleur de fusion de NaI, qu'il évalue à 5 240 cal/mole (16).

KI. — Contrairement à l'iodure de sodium, l'iodure de potassium peut être étudié à l'air. Deux séries d'expériences, avec KF et K_2SO_4, nous permettent d'établir une valeur de l'entropie de fusion en accord avec le critère entropique (fig. 7). Léontjewa (22) cite deux valeurs différentes 5 000 et 3 660 cal/mole.

Nous trouvons :

$$L_F = 6\,000 \text{ cal} \pm 240 \text{ cal/mole}$$
$$S_F = 6{,}30 \pm 0{,}25 \qquad \nu_F = 2{,}10 \pm 0{,}08.$$

B) **Halogénures alcalins ne vérifiant pas le critère entropique.** — LiI s'étant révélé trop instable, nous n'avons pu l'étudier par voie cryométrique. Kelley cite une valeur de $L_F = 1\,420$ cal/mole, qu'il estime

douteuse. Nous avons étudié, par contre, le chlorure et le bromure de lithium.

LiCl. — C'est un produit Merck, pur pour analyses, fourni par la maison Touzart que nous avons utilisé. LiCl est déshydraté en atmosphère d'acide chlorhydrique naissant, anhydre, avant d'être placé sous argon, anhydre, pour la fusion. Son étude est très délicate, car il présente aussi, au point de vue cryométrique, l'inconvénient d'être très hygroscopique. Les courbes de Raoult horizontales (fig. 8), dans la zone de molarité étudiée, permettent d'évaluer la chaleur de fusion :

$$L_F = 3\,850 \pm 150 \text{ cal/mole}$$
$$S_F = 4{,}40 \pm 0{,}17 \text{ cal/mole/degré} \qquad \nu_F = 1{,}45 \pm 0{,}06.$$

A partir de l'étude de trois diagrammes thermiques Kelley retenait la valeur de 3 200 cal (16). Cette valeur ne constitue qu'un ordre de grandeur. D'autres auteurs citent la valeur de : 4 950 cal (39). Nous croyons pouvoir affirmer que notre valeur est plus exacte.

LiBr. — L'étude du bromure de lithium présente aussi des difficultés ; car ce produit est hygroscopique et oxydable. Nous l'avons déshydraté sous argon dans le tube laboratoire et fondu dans des creusets de platine en atmosphère d'argon anhydre. Les courbes cryométriques sont représentées par la figure 9.

Nous obtenons :

$$L_F = 3\,020 \pm 120 \text{ cal/mole}$$
$$S_F = 3{,}67 \pm 0{,}12 \text{ cal/mole/degré} \qquad \nu_F = 1{,}22 \pm 0{,}04.$$

Le bromure de lithium étudié nous a été fourni par le laboratoire du Bois de Boulogne. C'est un produit pur pour analyses. Le produit Prolabo ne donnait pas de courbes de refroidissement utilisables en cryométrie.

II. Halogénures alcalino-terreux.

Des halogénures alcalino-terreux, nous n'avons étudié que les chlorures de strontium et de baryum et le bromure de baryum.

En effet, $CaCl_2$ et $MgCl_2$ ont déjà été étudiés par calorimétrie, mais avec beaucoup de minutie par Auzhbikovich (1), et les résultats sont confirmés à 5/100 près par les travaux de Kelley et G. E. Moore (17).

Parmi les bromures, $CaBr_2$ se décompose au-dessous de son point de fusion qui se situe selon les auteurs entre 485° et 800° C.

Les différents échantillons de bromure de strontium (pur Prolabo Merck et Riedel de Haën) que nous avons tenté de mettre en étude se sont révélés thermiquement instables, donc absolument inutilisables en

cryométrie. Le point de fusion de $SrBr_2$ que nous avons déterminé à 653° C s'abaissait en fonction du temps, quelles que soient les précautions prises,

Nous avons d'abord pensé que ces mauvais résultats étaient dus à une déshydratation défectueuse de ces produits de diverses provenances. Nous avons, pour cette raison, déshydraté ce sel sous argon à une température inférieure à 443° C, température au-dessus de laquelle le sel s'hydrolyse dans la vapeur d'eau ; puis, à la suite de l'échec de cette méthode, nous avons tenté de déshydrater ce produit dans un courant d'acide bromhydrique naissant anhydre; mais, nous nous sommes aperçue que le sel anhydre obtenu prenait une teinte rosée révélatrice de la dissolution de l'acide bromhydrique dans $SrBr_2$. Et, en fait, les échantillons ainsi préparés étaient encore moins satisfaisants que les autres.

Quant aux iodures, ils sont tous hydrolysables et se décomposent par fusion à l'air. Peut-être, leur étude en atmosphère d'hydrogène est-elle possible? Mais notre appareillage n'étant pas adapté à ce genre d'expériences, nous n'avons pas entrepris la détermination de leur chaleur de fusion.

$SrCl_2$. — Avec le chlorure de strontium, nous retrouvons les difficultés déjà mentionnées pour le chlorure de lithium. Nous obtenons le produit anhydre par déshydratation de l'hexahydrate $SrCl_2$, $6H_2O$ R. P. P. A. Prolabo, sous acide chlorhydrique naissant, anhydre. Cette opération se fait directement dans le creuset cryométrique ; mais la préparation de chaque bain, utilisable pour une seule série de mesures cryométriques, est très longue. En effet, le produit ainsi déshydraté diminue beaucoup de volume à la fusion ; et il faut opérer trois déshydratations et trois fusions successives pour obtenir une hauteur de bain suffisante pour une cryométrie. Pour éviter l'oxydation à l'air, au rouge, les fusions se font toujours en atmosphère d'argon. De plus, comme nous étudions pour la détermination de la chaleur de fusion les solutions de chlorure de lithium, la déshydratation du soluté demande autant de précautions que celle du solvant et doit se faire immédiatement avant la cryométrie proprement dite à cause de la grande hygroscopicité de LiCl. La courbe de Raoult, pratiquement horizontale, confirmée par celle obtenue avec les solutions de NaCl (fig. 10) nous a conduite aux valeurs suivantes :

$$L_F = 4\,050 \pm 160 \text{ cal/mole}$$
$$S_F = 3{,}54 \pm 0{,}14 \text{ cal/mole/degré}$$
$$\nu_F = 1{,}18 \pm 0{,}04.$$

Nous sommes loin des résultats obtenus pour les halogénures alcalins ; le chlorure de strontium ne vérifie pas le critère entropique. Notre

résultat est en accord avec celui obtenu à partir de l'étude des diagrammes thermiques (16).

$BaCl_2$. — Nous partons du dihydrate $BaCl_2$, 2 H_2O. Les échantillons déshydratés soit à l'air, soit sous acide chlorhydrique, vers 200°, ont le même comportement thermique, à condition cependant qu'ils soient fondus en atmosphère d'argon dans le tube en silice. Tout comme pour $SrCl_2$, nous avons établi la chaleur de fusion à partir de l'étude des solutions de LiCl et NaCl ; mais ici, les courbes de Raoult sont bien différentes : ce ne sont plus des horizontales mais deux courbes, d'allure identique, à pente positive, donnant même extrapolation à la limite (fig. 11). Pour augmenter la précision de leur tracé, nous avons dû déterminer un grand nombre de points, chaque point étant le résultat d'une moyenne entre de nombreuses mesures.

La valeur trouvée, en accord avec celle de Kelley, est bien différente de celle établie par Puche et Gire (9 600 cal/mole (36) :

$$L^F = 5\,400 \pm 270 \text{ cal/mole}$$
$$S_F = 4{,}40 \pm 0{,}20 \text{ cal/mole/degré}$$
$$\nu_F = 1{,}46 \pm 0{,}07.$$

On comprend la difficulté que présente l'étude de ce sel, lorsque l'on consulte les valeurs données dans la littérature pour le point de fusion. Elles s'échelonnent entre 1 045° (5) et 938° K (13) ; quelques auteurs situent encore cette température de fusion aux environs de 1 233° K (38). Le produit que nous avons obtenu, quant à nous, par déshydratation de $BaCl_2$, 2 H_2O R. P. P. A. Prolabo fond à 1 229° K.

$BaBr_2$. — L'étude du bromure de baryum est théoriquement moins délicate que celle des chlorures alcalino-terreux, mais doit aussi se faire en atmosphère contrôlée d'argon anhydre, puisque $BaBr_2$ s'oxyde lorsqu'il est chauffé à l'air. Nous avons travaillé avec des produits de plusieurs origines, notamment avec $BaBr_2$, B. D. H., pur pour analyses qui ne nous a pas donné de point de fusion valable en cryométrie. Nos études cryométriques ont finalement été faites dans le produit pur Prolabo. Nous n'obtenions pas de paliers de fusion mais des courbes semblables à celle de la figure 1 (courbe 2).

Comme pour le chlorure de baryum, le point de fusion indiqué pour le bromure varie dans un assez grand intervalle de température. Notre valeur, 1 126° K, se rapproche de celle trouvée par Kellner (18) : 1 120° K :

$$L_F = 7\,000 \pm 350 \text{ cal/mole}$$
$$S_F = 6{,}24 \pm 0{,}30 \text{ cal/mole/degré}$$
$$\nu_F = 2.10 \pm 0{,}10.$$

Kelley retient la valeur de : $L_F = 6\,000$ cal/mole mais signale que la valeur obtenue à partir du diagramme $BaBr_2$ — NaBr est 7 240 cal (16).

Après l'étude des halogénures alcalino-terreux nous avons entrepris celle des halogénures d'argent et de plomb.

III. **Halogénures d'argent.**

Le fluorure et l'iodure d'argent s'étant révélés thermiquement instables, seuls le chlorure et le bromure d'argent nous ont offert une possibilité d'étude.

AgCl. — Son étude est possible en cryométrie, à condition de renouveler le bain tous les jours et d'opérer à l'abri de la lumière. La première courbe cryométrique obtenue pour les solutions de $PbCl_2$ est inexploitable pour la détermination de la chaleur de fusion du chlorure d'argent, car elle conduit à une valeur erronée, par suite de la formation entre AgCl et $PbCl_2$ de cristaux mixtes. RbCl et KCl nous donnent la valeur exacte de la chaleur de fusion :

$$L_F = 2\,900 \pm 120 \text{ cal/mole}$$
$$S_F = 4{,}00 \pm 0{,}16 \text{ cal/mole/degré}$$
$$\nu_F = 1{,}33 \pm 0{,}05.$$

Handbook of Chemistry and Physics (14) cite la valeur de :

$$L_F = 4\,450 \text{ cal/mole};$$

mais les résultats de Kobayashi et Moeller et Sconfeld (19) (28) sont en accord avec les nôtres.

AgBr. — Les précédentes remarques concernent aussi le bromure d'argent pour lequel nous trouvons :

$$L_F = 2\,100 \pm 100 \text{ cal/mole}$$
$$S_F = 3{,}01 \pm 0{,}15 \text{ cal/mole/degré}$$
$$\nu_F = 1{,}00 \pm 0{,}05.$$

Voir figure 14.

IV. **Halogénures de plomb.**

Les chlorure, bromure et iodure de plomb ont été ensuite soumis à notre étude. Avec eux encore, de nombreuses difficultés sont rencontrées et ceci explique sans doute une fois de plus la grande diversité des valeurs trouvées dans la littérature pour la seule évaluation de leurs points de fusion.

$PbCl_2$. — Des trois sels de plomb dont nous avons déterminé la chaleur de fusion, le chlorure, malgré une plus grande sensibilité à l'action de l'oxygène de l'air, au rouge, est, en définitive, le plus facile à étudier. Le sel fondu est, en effet, suffisamment fluide pour que les solutés se dissolvent rapidement. En étudiant ainsi à l'abri de l'air les solutions de NaCl et LiCl (figure 15) dans $PbCl_2$, nous avons établi la chaleur de fusion de ce dernier :

$$L_F = 5\,700 \pm 280 \text{ cal/mole}$$
$$S_F = 7,50 \pm 0,40 \text{ mole/degré}$$
$$\nu_F = 2,50 \pm 0,10.$$

La méthode calorimétrique donne ici le même résultat : 5 800 cal/mole (20).

$PbBr_2$ et PbI_2. — Ces deux halogénures posent les problèmes techniques les plus délicats. Ils fondent, en effet, à des températures relativement basses T_F $PbBr_2 = 367^0$ C et T_F $PbI_2 = 405^0$ C et sont notablement volatils très peu au-dessus de leur point de fusion. Il faut donc surveiller attentivement le temps de chauffage et, à cause de l'inertie thermique du four, couper le courant de chauffage avant la fusion, dès qu'on observe une diminution du volume de la poudre $PbBr_2$ ou PbI_2.

De plus, pour avoir une hauteur de bain suffisante pour une cryométrie, nous devons remplir le creuset de graphite plusieurs fois. La charge totale est de 230 g en moyenne.

Enfin notons que les solutés utilisés se dissolvent lentement dans ces deux solvants, ce qui rend les expériences très longues.

Le bain doit être renouvelé journellement. Car, ces deux produits qui se décomposent à la lumière sont très fragiles et ont, en outre, tendance à se décomposer après avoir subi une série de réchauffements et de refroidissements successifs.

Les résultats obtenus pour ces deux halogénures sont ceux d'une série de déterminations. Car la reproductibilité n'est pas très satisfaisante. Nous avons donc fait un grand nombre de mesures et pris la valeur moyenne de tous les résultats obtenus (fig. 16 et fig. 17).

Nous trouvons :

$PbBr_2$.

$$L_F = 5\,000 \pm 300 \text{ cal/mole}$$
$$S_F = 7,8 \pm 0,5 \text{ cal/male/degré}$$
$$\nu_F = 2,60 \pm 0,15.$$

PbI_2.

$$L_F = 3\,900 \pm 240 \text{ cal/mole}$$
$$S_F = 5,70 \pm 0,45 \text{ cal/mole/degré}$$
$$\nu_F = 1,90 \pm 0,15.$$

Sans doute, l'erreur expérimentale sur les abaissements thermiques est-elle, dans ces deux cas, plus élevée que pour les précédentes cryo-

métries, mais l'erreur sur la molarité étant inférieure à cause de la masse molaire élevée de ces deux sels de plomb, l'erreur totale augmente assez peu. Elle atteint 6 p. 100 pour ces deux derniers halogénures.

Il est difficile d'accorder créance aux valeurs indiquées dans la littérature pour la chaleur de fusion de $PbBr_2$ (8) (12) (43), puisque les auteurs donnent comme valeur du point de fusion : 490° C, alors que nous avons déterminé celui-ci à 367° C en accord avec d'autres expérimentateurs (38). Cette erreur considérable sur la valeur du point de fusion rend évidemment douteux tous les résultats où ce nombre intervient.

Pour PbI_2 les valeurs déduites de l'étude de diagrammes thermiques sont plus élevées que celle que nous avons établie (8) (16).

Tous les résultats sont consignés dans le tableau général.

TABLEAU V

Tableau général.

Sel étudié	T_F^K	L_F cal/mole	S_F	ν_F
NaBr	1 014	5 520	5,44	1,82
KBr	1 005	5 930	5,88	1,96
NaI	926	5 300	5,72	1,92
KI	952	6 000	6,30	2,10
LiCl	870	3 850	4,40	1,45
LiBr	819	3 020	3,67	1,22
$SrCl_2$	1 143	4 050	3,54	1,18
$BaCl_2$	1 229	5 400	4,40	1,46
$BaBr_2$	1 126	7 000	6,24	2,10
AgCl	725	2 900	4,00	1,33
AgBr	691	2 100	3,01	1,00
$PbCl_2$	768	5 700	7,50	2,50
$PbBr_2$	640	5 000	7,80	2,60
PbI_2	678	3 900	5,70	1,90

CHAPITRE IX

Interprétation des résultats.

Halogénures alcalins — Lorsque nous considérons les résultats donnés par les halogénures alcalins, nous nous apercevons que les valeurs obtenues pour la chaleur de fusion, donc l'entropie de fusion, se classent en deux groupes.

1) Les halogénures de sodium et de potassium qui vérifient le critère entropique, puisqu'aux erreurs d'expériences près ils ont une entropie de fusion = 6 cal/mole/degré. Se rangent dans ce groupe tous les fluorures, y compris le fluorure de lithium, étudiés au laboratoire (33). Tous ces halogénures donc se scindent en deux particules à la fusion et il n'y a pas variation de l'énergie de vibration des particules lors du changement de phase. Nous rappelons que la loi de Richard prévoyait déjà que l'entropie de fusion des halogénures alcalins devait être constante et égale à 6 cal/mole, tout comme Trouton avait établi que l'entropie de vaporisation de ces mêmes sels devait avoir la valeur de 24 cal/mole.

2) Dans le second groupe, se situent les chlorure et bromure de lithium. Ils présentent donc une irrégularité. Pourtant, si, supposant une relation directe entre la structure cristalline et la chaleur de fusion, nous considérons le système cristallin de ces halogénures, nous voyons que tous cristallisent dans le système cubique à faces centrées du type NaCl. Mais dans le cas du fluorure de lithium et des halogénures alcalins autres que le chlorure et le bromure de lithium les rayons des ions positif et négatif, sont suffisamment voisins pour que les contacts entre les ions, supposés sphériques, dans le cristal soient d'abord des contacts anion-cation. Ce fait est différent pour le chlorure et le bromure de lithium. Le rayon de l'anion : $Cl^- = 1{,}81$ Å ou $Br^- = 1{,}95$ Å est bien plus grand que le rayon du cation $Li^+ = 0{,}60$ Å. Il y a contact anion anion avant d'y avoir contact cation-anion.

Pauling (31), comme Magnus (24) et Goldschmidt (11) souligne l'importance du rapport $\frac{r+}{r-}$ du rayon du cation à celui de l'anion. Il explique ainsi les anomalies observées pour les points de fusion de ces deux halogénures de lithium. Les distances interioniques sont supérieures aux distances calculées en supposant une obéissance à la règle d'additivité, puisque $\frac{r+}{r-} < 0{,}414$. Ceci entraîne des irrégularités dans les données énergétiques des sels de lithium.

La chaleur de fusion en particulier dépend de l'énergie cristalline qui est inversement proportionnelle à la distance interionique. Il n'est pas surprenant alors qu'elle ait une valeur inférieure à celle attendue.

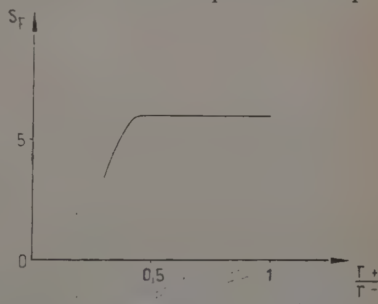


Fig. 18. — Variation de l'entropie de fusion en fonction du rapport $\frac{r+}{r-}$ (halogénures alcalins).

La figure 18 représente la variation de l'entropie de fusion en fonction du rapport $\frac{r+}{r-}$. On voit que plus ce rapport est inférieur à 0,414

plus la valeur de l'entropie diffère de 6 cal/mole/degré. Pour les valeurs $\frac{r^+}{r^-} > 0{,}414$ l'entropie est constante.

Nous pouvons penser, si nous reprenons la relation établie au début de cet exposé :

$$\frac{L_F}{RT_F} = 3n L_n \frac{\nu^K}{\nu^L} + \frac{3}{2} n$$

que, dans le cas du chlorure et du bromure de lithium, l'ion Li^+ enfermé dans sa cage d'ions Cl^- ou Br^- ne vibre pas librement, à la fusion il est libéré ; et ceci se traduit par une exaltation des fréquences de ses vibrations dans le liquide : $\nu^L > \nu^K$. D'où la diminution de la valeur de S_F.

Halogénures alcalino-terreux. — Ils se caractérisent par leur désobéissance au critère entropique. Leur cas est assez difficile à interpréter, car les trois halogénures que nous avons étudiés ne présentent pas la même structure cristalline. Les cations ne jouent pas le même rôle vis-à-vis des anions.

Nous pouvons seulement émettre l'hypothèse qu'il y a regroupement des particules dans le liquide qui doit être constitué, d'ions simples, d'ions complexes MX^+, de molécules entières. Il y a apparition des énergies de vibration et de rotation des particules complexes, au moment du changement de phase.

Il nous semble ici que les diagrammes de diffraction des rayons X, l'interprétation des spectres Raman (si elle permet de déceler la nature des liaisons dans le liquide (pourraient contribuer à débrouiller le mécanisme complexe de la fusion des halogénures alcalino-terreux. Zarzycki (45) a étudié par diffraction des rayons X le chlorure de baryum et le fluorure de calcium fondus, mais il estime que les renseignements qu'il obtient ne lui permettent pas de tirer des conclusions. Il constate toutefois que les spectres obtenus pour ces deux sels, choisis parce que leur rapport $\frac{r^-}{r^+}$ sont très voisins, sont analogues. Ceci semble confirmer l'importance capitale que présente ce rapport dans le mécanisme de la fusion.

Halogénures d'argent. — Ces deux sels cristallisent dans le système cubique à faces centrées comme les halogénures alcalins. Le rapport $\frac{r^+}{r^-} = 0{,}578$ pour AgCl et 0,624 pour AgBr, se trouve pour l'un et l'autre dans le domaine d'obéissance au critère entropique. Mais ici le problème est différent : AgCl n'est pas un sel purement ionique, la distance observée Ag — Cl = 2,77 Å, au lieu de 3,07 Å, dans le cas

d'une liaison ionique pure ; de même d_{obs} Ag — Br = 2,88 Å au lieu de 3,21 Å. C'est une des raisons pour lesquelles S_F n'est pas égal à 6 cal/mole/degré ; mais à 4.00 pour AgCl et 3,01 pour AgBr ; car le critère ne s'applique que dans le cas des sels ioniques. Il y a dans AgCl et AgBr regroupement des particules dans le liquide.

D'autre part, il existe sans doute une autre raison à une valeur aussi basse de l'entropie de fusion. En effet, les structures des sels cristallisés ont été très étudiées durant les dernières années (26) (30) (40) (41) par diffraction des rayons X, diffraction électronique ou diffraction d'ions positifs, et les différents expérimentateurs ont constaté l'existence de nombreux défauts dans la structure de ces deux halogénures. Bien que l'accord ne soit pas fait sur la nature de ces défauts, on considère qu'ils sont à la fois du type Frenkel et du type Schottky (40). Leur nombre croît avec la température. Ceci explique sans doute, les valeurs très basses de la chaleur de fusion et de l'entropie de fusion de ces deux sels : un grand nombre d'ions étant libérés avant le point de fusion.

Halogénures de plomb. — $PbCl_2$ et $PbBr_2$ présentent aussi des liaisons en partie covalentielles. Tous deux ont même type de structure : structure orthorhombique et des paramètres cristallins assez voisins. Bien que leurs points de fusion soient différents, les valeurs trouvées pour l'entropie de fusion de ces deux sels sont comparables :

$$S_F : PbCl_2 = 7{,}50 \qquad S_F : PbBr_2 = 7{,}80.$$

Par contre PbI_2 a une entropie de fusion plus faible, $S_F = 5{,}70$ cal/mole/degré, et ne peut leur être comparé, puisque sa structure cristalline, de type hexagonal, est différente.

CONCLUSION

Nous avons appliqué la méthode cryométrique à haute température à l'établissement de la chaleur de fusion de quelques halogénures et avons tenté d'interpréter nos résultats en les confrontant à d'autres données de la physique.

Cette étude révèle une relation certaine entre le rapport des rayons des ions constitutifs du cristal $\frac{r+}{r-}$ et l'entropie de fusion, pour les halogénures alcalins. Le diagramme représentant l'entropie de fusion en fonction du rapport des rayons des ions comporte deux domaines bien différents :

Pour $\frac{r+}{r-} < 0{,}414$, l'entropie croît dans le même sens que le rapport des ions ; pour $\frac{r+}{r-} > 0{,}414$ l'entropie est constante. La considération de

ce rapport permet d'expliquer la non-obéissance au critère entropique et à la loi de Richard des chlorure et bromure de lithium.

La nature des liaisons chimiques et les nombreux défauts de structure des chlorure et bromure d'argent seraient, selon nous, une explication à la faible valeur obtenue pour la chaleur de fusion de ces deux sels.

Les résultats fournis par les halogénures alcalino-terreux ne nous permettent pas, dans l'état actuel de nos connaissances, de tirer des conclusions très précises ; mais sans doute, pourront-ils être interprétés ultérieurement par leur confrontation aux données spectrales et cristallographiques.

Les halogénures de plomb, enfin, viennent confirmer le rapport entre la chaleur de fusion et la structure cristalline.

(Laboratoire de Physique. Enseignement de la Faculté des Sciences de Paris).

BIBLIOGRAPHIE

(1) Auzhbikovitch. — *Legkie Metal*, 1936, **5**, n° 7, 52.
(2) Mlle Berthou. — *Diplôme d'Études Supérieures*, Paris, 1956.
(3) Mlle Bourlange. — *Thèse Doctorat Université Paris*, 1958; *Ann. Phys.*, 1959, **4**, 1017.
(4) J. Bousquet et M. Dode. — *C. R.*, 1954, **238**, 890.
(5) Carnelley. — *J. Chem. Soc.*, 1876, **29**, 489.
(6) Mme Darmois. — *C. R.*, 1951, **233**, 1027.
(7) Mme Darmois et G. Petit. — *Bull. Soc. Chim.*, 1958, 511.
(8) Ehrhardt. — *Ann. Phys. Chem.*, 1885, **24**, 215.
(9) Gemtchoujny. — *J. Russ. Phys. Chem.*, 1916, **48**, 203.
(10) Goldschmidt. — *Strukturbericht*, 1926, 1913-1928.
(11) Goldschmidt. — *Akademische Verlägsgesell geochemische Verteilungsgesetze der Elemente.*
(12) Goodwin et Kalmus. — *Phys. Rev.*, 1909, **28**, 1.
(13) Haber et Tollocko. — *Z. Anorg. Chem.*, 1904, **41**, 407.
(14) Cité par *Handbook of Chemistry and Physics.*
(15) Harrison. — *Thèse Doctorat Université Paris*, 1956.
(16) Kelley. — Bureau of Mines, *Bull.*, 1936, 393; 1949, 476.
(17) Kelley et G. E. Moore. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1943, **65**, 1700.
(18) Kellner. — *Z. Anorg. Chem.*, 1917, **99**, 137.
(19) Kobayashi. — *Sci. Rep. Tohoku Imp. Un.*, 1950, **34**, 112.
(20) Kurnakov. — *Inst. obs. Neorg. Kim. Fiz. Anal. S. S. S. R.*, 1956 **27**, 223.
(21) Le Chatelier. — *Bull. Soc. Chim.*, 1887 [22], **47**, 300.
(22) Leontjewa. — *Acta Phys. U. R. S. S.*, 1939, **11**, 861.
(23) V. S. Lyashenko. — Bureau of Mines, *Bull.*, 1950, 477.
(24) Magnus. — *Z. anorg. allgem. Chem.*, 1922, **124**, 288.
(25) Maillard. — *Pascal*, **6**, 1237.

(26) MATYAS. — *Czechoslav. J. Phys.*, 1954, **4**, 14.
(27) MERGAULT. — *C. R.*, 1960, **250**, 703.
(28) MOELLER et SCONFELD. — *Trans. A. S. M.*, 1951, **43**, 39.
(29) Cité par National Bureau of Standard.
(30) PASHLEY. — *Sciences et Ind. Phot.*, 1952, A **23**, 17.
(31) L. PAULING. — *The nature of Chemical Bond*, 1949.
(32) G. PETIT. — *C. R.*, 1951, **233**, 615.
(33) G. PETIT et M[lle] A. CREMIEU. — *C. R.*, 1956, **243**, 360.
(34) G. PETIT et M[lle] M. JAEGER. — *C. R.*, 1957, **244**, 1734.
(35) POBOLITZIN. — *J. Russ. Chem. Soc.*, 1932, **1**, 24.
(36) PUCHE (F.) et GIRE (G.). — *C. R.*, 1935, **200**, 670.
(37) ROLIN. — *Thèse Doctorat Paris*, 1951.
(38) SANDONNINI. — *Gazz. Chim. Ital.*, 1911 [11], **41**, 144.
(39) SCHINKE et SAUERWALD. — *Z. Anorg. Chem.*, 1956, **287**, 21.
(40) STASIV et TELTONO. — *Ann. Phys.*, Leipzig, 1947, 1261.
(41) TRILLAT. — *C. R.*, 1956, **242**, 1294; 1951, **233**, 1188.
(42) N. K. VOSKRESENKAYA. — *Izvest Sektora Fiz. Khim. Anal. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 1953 [23], **155**, 75.
(43) WEBER. — *Z. Anorg. Chem.*, 1899, **21**, 305.
(44) ZARZYCKI. — *Thèse Doctorat Paris*, 1953.
(45) ZARZYCKI. — *J. Phys. Rad.*, 1958, **19**, n° 4, 13 A.

Imprimé avec les *Annales de Physique*. *Le Gérant* : G. MASSON.

DÉPÔT LÉGAL : 1960, 1[er] TRIMESTRE, N° D'ORDRE 3380, MASSON ET C[ie], ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 4086. — 5-1960.

CONTRIBUTION A LA THÉORIE A INTERACTION NON LOCALE DE HEITLER-ARNOUS [1]

APPLICATION AU CALCUL DU MOMENT MAGNÉTIQUE ANOMAL DU NUCLÉON

Par Yvonne HÉNO

INTRODUCTION

L'idée que le champ mésique entourant le proton et le neutron est responsable du moment magnétique anomal de ces particules est déjà ancienne, puisqu'elle remonte au travail de Fröhlich, Heitler et Kemmer (1938) [15]. Toutefois, elle ne se développa qu'après 1948 lorsque l'expérience eut confirmé que l'électron possédait lui aussi un moment magnétique anomal [33] et que le calcul de Schwinger [41] eut vérifié que celui-ci était dû effectivement au champ électromagnétique propre qui entoure l'électron.

La première chose à savoir à cette époque était évidemment ce que donnerait le calcul de Schwinger si l'on substituait le nucléon à l'électron et le champ mésique π au champ électromagnétique. Le résultat obtenu d'abord par Luttinger [27] puis retrouvé par d'autres auteurs [8] [9] [13] [16] [20] [40] [42] fut décevant : le rapport des moments magnétiques anomaux du neutron et du proton : $R = \frac{-\mathcal{M}_N}{\mathcal{M}_P - 1}$ qui expérimentalement est voisin de 1, était de l'ordre de 7 à 8 aussi bien pour le couplage pseudo-vectoriel que pour le couplage pseudo-scalaire.

A ces calculs, on a fait évidemment bien des objections. Certains ont fait remarquer que la constante de couplage $\frac{G^2}{4\pi\hbar c} = \frac{F^2}{4\pi\hbar c}\left(\frac{2M}{\mu}\right)^2$, où G

(1) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences physiques et soutenue le 1er juin 1960 devant la Commission d'examen.

et F sont relatifs respectivement au couplage pseudo-scalaire et au couplage pseudo-vectoriel, n'était pas de l'ordre de $\frac{1}{137}$ mais de l'ordre de 10 à 30 (interactions fortes) et que par suite la théorie convergeait trop lentement pour que le second ordre (en G ou F) suffise ; il était donc nécessaire de calculer au moins le quatrième ordre [34] [44] (en G ou F) et peut-être même si possible de sommer la série en se bornant à certains types de graphes jugés prépondérants.

D'autres auteurs [5] [23] [43] [45] ont pensé qu'il était nécessaire de faire intervenir dans les états virtuels non seulement des nucléons à l'état fondamental mais aussi des nucléons excités.

D'autres auteurs encore [18] [21] [22] ont envisagé que les mésons lourds et les hypérons pouvaient jouer un rôle important.

Mais, à notre avis, la cause essentielle des difficultés doit être cherchée ailleurs. En effet, un grand nombre de résultats expérimentaux semblent indiquer que les particules élémentaires ne sont pas ponctuelles mais ont une extension de l'ordre de $\hbar/Mc$ (M = masse du proton). Ce sont par exemple : 1° la différence de masse entre $\pi_\pm$ et π_0 qui est un effet de self-énergie électromagnétique [1] ; 2° la différence de masse proton-neutron (et sans doute aussi $K^+ - K_0$) qui est probablement un mélange de self-énergie mésique et électromagnétique d'ordres e^2F^2, e^2F^4, ... [12] [38] ; 3° la diffusion pion-nucléon (ainsi que la photo-production de mésons) calculée sur la base du couplage pseudo-vectoriel et avec le modèle non relativiste de la source étendue [10] ; 4° la diffusion électron-nucléon [36].

Or, dans une théorie quantique, l'extension des particules élémentaires peut être interprétée comme le résultat apparent de la non-localisation des interactions. C'est donc en réalité la non-localisation des interactions que l'on observe expérimentalement. Et ceci nous amène à penser que cette non-localisation pourrait bien jouer, dans l'explication du moment magnétique anomal du nucléon, un rôle plus important que les corrections d'ordres supérieurs, les états excités et les particules étranges.

Certes, voici de nombreuses années que l'on a proposé des théories à interaction non locale avec le dessein d'obtenir des théories « convergentes », c'est-à-dire des théories dont les éléments de la matrice S sont finis à tous les ordres du calcul de perturbation [7] [11] [29] [32] [37] (et d'autres articles ultérieurs). Malheureusement ces théories ont échoué. Néanmoins, devant la preuve expérimentale de l'existence de telles interactions, Heitler et Arnous ont été amenés à reconsidérer la théorie et à s'efforcer de la formuler de façon à la rendre « convergente » et à retrouver, si possible, les résultats expérimentaux. L'exposé qui va suivre représente notre contribution à cet effort.

Au moment où a débuté notre travail, Heitler et Arnous [2] avaient réussi à introduire les interactions non locales par l'intermédiaire d'un

facteur de forme ayant les propriétés remarquables d'être un invariant relativiste, invariant par C, P et T et de se réduire à une coupure sphérique dans le cas d'une particule au repos ; cette dernière propriété s'exprime d'une façon plus précise de la manière suivante : si une particule A d'impulsion-énergie p se dissocie virtuellement en deux particules B et C d'impulsions-énergies respectives q et k, le facteur de forme $f(pqk)$ se réduit pour $\vec{p}=0$ à une fonction qui « coupe » les impulsions $\vec{q}$ et $\vec{k}$ pour $|\vec{q}|>K_0$, $|\vec{k}|>K_0$, K_0 étant de l'ordre de M.

L'existence d'un tel invariant semblait devoir assurer la convergence de la théorie du champ mésique, en particulier celle de la théorie à couplage pseudo-vectoriel qui n'est pas renormalisable et qui jusqu'ici semble avoir donné le meilleur accord avec l'expérience. Elle laissait espérer aussi que l'on pourrait « couper » *de façon invariante* les impulsions des particules « en vol » (cf. fig. 1), ce qui est indispensable puisque de telles particules peuvent atteindre des vitesses relativistes et ce qu'une simple coupure ne peut réaliser. Enfin, le fait que le facteur de forme tenait compte de la déformation de la source semblait pouvoir faire disparaître les termes « ambigus » qui apparaissent en théorie locale, en particulier dans le calcul du moment magnétique anomal.

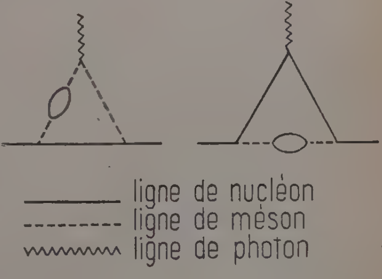


Fig. 1.

La première partie de notre travail a permis de montrer qu'en fait, dans une théorie où l'on se contentait d'introduire ce facteur de forme dans la matrice S de la théorie locale, de tels termes ambigus ne disparaissaient pas et que, si le même modèle avait été utilisé pour l'électron, il n'aurait pas donné un moment magnétique anomal en accord avec les résultats expérimentaux. Une étude plus poussée de la matrice S aux ordres supérieurs (1) a montré, d'autre part, que le facteur de forme était, dans ce modèle, impuissant à assurer la convergence de la théorie.

Le modèle a donc dû être abandonné. Heitler et Arnous [3] [4] ont alors reformulé la théorie dans un schéma hamiltonien, qui s'est montré assurer la convergence à tous les ordres [39].

La seconde partie de notre travail concerne ce nouveau modèle. Nous avons d'abord établi quelles sont les règles qui remplacent les règles de Feynman de la théorie locale pour la matrice S. Puis, nous avons montré que, dans ce nouveau modèle, les termes ambigus de la théorie

(1) Ch. Terreaux et L. O'Raifeartaigh, non publié.

locale subsistent et que le moment magnétique anomal du nucléon re encore incorrect.

Ainsi, bien qu'étant actuellement la seule théorie convergente à tous les ordres, la théorie de Heitler-Arnous se révélait être incomplète ; une étude approfondie [3] [4] montrait d'ailleurs bientôt que si, dans cette théorie, l'équation de Schrödinger et les grandeurs de champ sont invariantes de Lorentz et de jauge, la matrice S ne l'est que sous des conditions très restrictives que le facteur de forme, tel qu'il est défini jusqu'ici, ne remplit malheureusement pas.

Si l'on revient maintenant à la première objection (cf. p. 655) aux calculs de Luttinger et autres, on peut se demander s'il est bien exact qu'on puisse améliorer les résultats en leur ajoutant des corrections d'ordres supérieurs calculées à l'approximation non relativiste avec coupure ou facteur de forme. Or, la théorie de Heitler-Arnous nous a permis de montrer sans ambiguïté qu'un tel calcul ne conduisait pas au moment magnétique anomal correct. Il nous semble donc pouvoir conclure qu'à l'heure actuelle, tout calcul non relativiste du moment magnétique anomal du nucléon conduit nécessairement à un résultat incorrect (1). C'est pourquoi nous n'avons pu encore réaliser ce qui devait être la troisième partie de notre travail : mettre au point une méthode de calcul non relativiste du moment magnétique anomal du nucléon au quatrième ordre, avec facteur de forme et en couplage pseudo-vectoriel.

L'exposé qui va suivre contient quelques détails sur le déroulement de notre travail. Après avoir précisé au chapitre premier nos notations et le formalisme général, nous reprendrons au chapitre II le calcul du moment magnétique anomal du nucléon en théorie locale afin de préciser quelles sont les difficultés que rencontre ce calcul. Au chapitre III, nous vérifierons sur l'exemple du moment magnétique, que les résultats expérimentaux sont en faveur d'une coupure. Puis, aux chapitres IV et V, nous étudierons successivement le moment magnétique anomal du nucléon dans les deux modèles de la théorie non locale dont nous venons de parler : le modèle à matrice S et le modèle hamiltonien. Enfin, dans notre conclusion, nous dirons quelques mots au sujet des perspectives d'avenir en théorie des champs.

(1) Cette conclusion s'applique aussi aux calculs effectués dans le modèle de la source fixe de Chew [14] [17] [19] [25] [31] [35]. Ce modèle conduit en effet à des résultats analogues à ceux obtenus dans notre approximation non relativiste. Une objection de ce genre a d'ailleurs été déjà soulevée [24] [35].

CHAPITRE PREMIER

Formalisme général.

Notations. — Les notations utilisées sont dans l'ensemble les mêmes que dans le livre : *Mesons and Fields*, I et II de S. S. Schweber, H. A. Bethe et F. de Hoffmann.

Le neutron et le proton sont décrits par des spineurs de Dirac Ψ_N et Ψ_P qui, comme d'habitude, sont considérés comme les deux états de charge d'une particule unique, le nucléon, décrite par un spineur à huit composantes Ψ.

Les « opérateurs de charge » agissant sur ces états de charge :

$$(1)\left\{\begin{array}{l}\tau_1=\begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix}, \qquad \tau_2=\begin{pmatrix}0 & -i\\ i & 0\end{pmatrix}, \qquad \tau_3=\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix};\\ \tau_+=\frac{1}{2}(\tau_1+i\tau_2), \quad \tau_-=\frac{1}{2}(\tau_1-i\tau_2); \quad \tau_P=\frac{1}{2}(1+\tau_3), \quad \tau_N=\frac{1}{2}(1-\tau_3)\end{array}\right.$$

ont les propriétés :

$$\tau_+\Psi_N=\Psi_P; \qquad \tau_+\Psi_P=0; \qquad \tau_-\Psi_P=\Psi_N; \qquad \tau_-\Psi_N=0.$$
$$\tau_P\Psi_P=\Psi_P; \qquad \tau_P\Psi_N=0; \qquad \tau_N\Psi_N=\Psi_N; \qquad \tau_N\Psi_P=0.$$

M est la masse « théorique » du nucléon.

Les unités utilisées sont les unités rationnelles pour lesquelles $\hbar=c=1$.

Les coordonnées quadridimensionnelles de l'espace-temps sont :

$$x^0=t; \qquad x^1=x; \qquad x^2=y; \qquad x^3=z.$$
$$x=(x^0, \vec{x}).$$

La métrique est définie par le tenseur $g_{\mu\nu}$:

$$g_{00}=1; \qquad g_{ii}=-1 \ (i=1, 2, 3); \qquad g_{\mu\nu}=0 \ (\mu\neq\nu).$$

β et α^k étant les opérateurs de Dirac habituels, les matrices γ sont définies par :

$$\gamma^0=\beta; \qquad \gamma^k=\beta\alpha^k \qquad (k=1, 2, 3)$$
$$\gamma_5=\gamma^0\gamma^1\gamma^2\gamma^3.$$

Nous avons :

$$\gamma^\mu\gamma^\nu+\gamma^\nu\gamma^\mu=2g^{\mu\nu}I.$$

Nous utilisons la convention d'Einstein de sommation sur les indices grecs répétés, écrivant par exemple :

$$\gamma A = \sum_{\mu=0}^{3} \gamma_\mu A^\mu = \gamma_\mu A^\mu$$

$$= \sum_{\mu=0}^{3} \gamma^\mu A_\mu = \gamma^\mu A_\mu$$

$$= \gamma^0 A_0 - \vec{\gamma} . \vec{A} .$$

Nous posons :

$$\overline{\Psi} \equiv \Psi^* \gamma_0 .$$

Les mésons π sont décrits par un champ pseudoscalaire. Les mésons neutres sont décrits par un champ réel φ_3 et les mésons chargés par un champ complexe φ de parties réelle et imaginaire φ_1 et φ_2 :

$$(2) \qquad \begin{cases} \varphi = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1 + i\varphi_2) \\ \varphi^* = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1 - i\varphi_2). \end{cases}$$

La masse « théorique » du méson est désignée par μ.

Enfin, le champ électromagnétique extérieur est représenté par le quadripotentiel A_μ.

Hamiltonien d'interaction. Matrice S. — En « représentation interaction » où nous nous plaçons, l'évolution du vecteur état $\Phi(t)$ qui décrit le système de nucléons et de mésons en présence d'un champ électromagnétique est donnée par l'équation de Schrödinger :

$$(3) \qquad i \frac{\partial \Phi(t)}{\partial t} = H_I(t) \Phi(t),$$

où :

$$H_I(t) = \int \mathcal{H}_I(x) d\vec{x} .$$

L'hamiltonien d'interaction $\mathcal{H}_I(x)$ s'exprime à l'aide des opérateurs $\Psi(x)$, $\varphi(x)$ et $A(x)$. Ceux-ci vérifient les relations de commutation des champs libres :

$$[\varphi_3(x), \varphi_3(x')] = [\varphi(x), \varphi^*(x')] = i\Delta(x - x' ; \mu)$$

où :

$$\Delta(x ; \mu) = \frac{-i}{(2\pi)^3} \int d^4k e^{-ikx} \delta(k^2 - \mu^2) \varepsilon(k),$$

$$\varepsilon(k) = \frac{k_0}{|k_0|} ;$$

et :

$$\{ \Psi_\alpha(x), \overline{\Psi}_\beta(x') \} = -iS_{\alpha\beta}(x - x')$$

où :

$$S(x - x') = -\left(i\gamma_\mu \frac{\partial}{\partial x_\mu} + M\right)\Delta(x - x' ; M),$$

$\Delta(x ; M)$ étant la même fonction que $\Delta(x ; \mu)$ ci-dessus sauf que μ y est remplacé par M.

La matrice S est définie par :

$$(4) \quad \begin{cases} \Phi(\infty) = S\Phi(-\infty) \\ S = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} S_n \\ S_n = \frac{(-i)^n}{n!} \int d^4x_1 \int d^4x_2 \ldots \int d^4x_n P(\mathcal{H}_I(x_1)\mathcal{H}_I(x_2) \ldots \mathcal{H}_I(x_n)) \end{cases}$$

où P est l'opérateur chronologique de Dyson. Ceci suppose évidemment la validité du calcul de perturbation. Cette hypothèse peut être mise en doute pour une interaction locale. Mais nous supposons que la situation s'améliore dans le cas d'interaction non locale.

Programme. — Nous voulons obtenir, dans le cadre de la matrice S, les parties anomales des moments magnétiques du neutron et du proton dues à la présence du champ mésique. Pour cela, nous allons étudier la diffusion, par un champ électromagnétique « extérieur » lentement variable, d'un nucléon entouré de son nuage de mésons virtuels.

Pour le champ électromagnétique extérieur non quantifié :

$$A_\mu(x) = \int a_\mu(k) e^{-ikx} d^4k,$$

nous adopterons la jauge de Lorentz ; par conséquent :

$$(5) \qquad \frac{\partial A_\mu(x)}{\partial x_\mu} = 0, \qquad \text{c'est-à-dire :} \qquad k_\mu a^\mu(k) = 0.$$

Nous supposerons aussi que le couplage du champ nucléonique au champ mésique est un couplage pseudo-scalaire.

L'étude sera faite d'abord dans le cas d'une théorie où l'interaction est locale. Puis nous introduirons dans cette théorie locale, une coupure K_0, de l'ordre M, qui supprimera les mésons virtuels d'impulsions $|\vec{k}| > K_0$, pour vérifier si l'expérience est en faveur de l'introduction d'une telle coupure. Enfin, nous étudierons deux types d'interaction non locale qui introduisent cette coupure par l'intermédiaire de facteurs de forme.

CHAPITRE II

Théorie à interaction locale.

Détermination des éléments de matrice. — Dans le cas d'une interaction locale, l'hamiltonien d'interaction s'écrit :

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_I(x) = {} & G(\overline{\Psi}(x)\gamma_5\tau_3\Psi(x))\varphi_3(x) + \sqrt{2}G(\overline{\Psi}(x)\gamma_5\tau_-\Psi(x))\varphi(x) \\ & + \sqrt{2}G(\overline{\Psi}(x)\gamma_5\tau_+\Psi(x))\varphi^*(x) \\ & - e(\overline{\Psi}(x)\gamma^\mu\tau_P\Psi(x))A_\mu(x) \\ & - ie\left\{\frac{\partial\varphi^*(x)}{\partial x_\mu}\varphi(x) - \varphi^*(x)\frac{\partial\varphi(x)}{\partial x_\mu}\right\}A_\mu(x) \\ & + e^2\left\{A_\mu(x)A^\mu(x) - (N_\mu A^\mu(x))^2\right\}\varphi^*(x)\varphi(x).\end{aligned}$$

où G est la constante de couplage pseudoscalaire non renormalisée,

e est la charge « théorique » du proton ;

si, pour équation d'évolution, nous avions pris l'équation de Schwinger-Tomonaga, N_μ aurait été la normale unité à la « surface du type espace » au point x ; ici N_μ se réduit au quadrivecteur (000ι) (1).

Les termes de la matrice S donnant une contribution au moment magnétique du nucléon sont les termes en : eG^2, eG^4, ... Nous nous limiterons aux termes de plus bas ordre : ceux en eG^2 dits du « second ordre » (sous-entendu par rapport à la constante de couplage G). Nous désirons, en effet, comme nous l'avons dit antérieurement, mettre au point à l'ordre le plus bas, une méthode de calcul non ambiguë susceptible d'une généralisation pour les ordres supérieurs, en particulier le « quatrième ordre ».

Nous n'exposerons pas la méthode, qui permet d'écrire les éléments de matrice correspondant à ces termes, méthode dite « des graphes de Feynman » (2) ; nous en indiquerons seulement les résultats.

(1) Les termes dépendant de la normale n'interviennent pas dans le présent calcul relatif aux corrections radiatives linéaires en e. Dans un calcul de la matrice S à un ordre quelconque en e, on peut d'ailleurs les supprimer à condition de calculer dans l'espace des x et d'utiliser les règles de Mathews [30].

(2) (Voir : S. S. Schweber, H. A. Bethe et F. de Hoffmann, *Mesons and Fields*, I, chapitre II B). Cependant, dans le chapitre V relatif à l'interaction non locale en théorie de Heitler-Arnous, où nous serons obligé de recalculer ces éléments de matrice par une méthode différente de celle de Feynman, nous verrons que cette nouvelle méthode redonne bien à la limite locale les résultats obtenus par la méthode des graphes.

Les graphes donnant une contribution au moment magnétique du neutron sont dessinés ci-dessous (fig. 2).

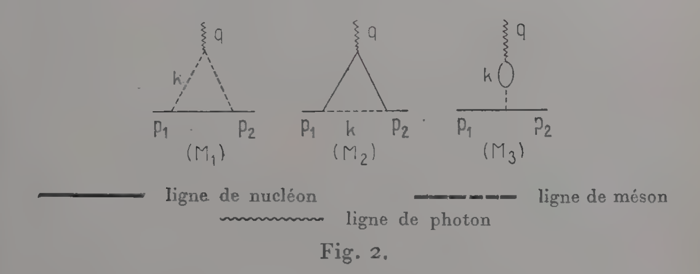


Fig. 2.

Les éléments de matrice correspondants s'écrivent après utilisation de l'équation de Dirac : $(\gamma p\text{-M})u = 0$ et de la condition de Lorentz (5) :

$$(M_1)_n = M_1 = -\frac{\chi}{2}\int d^4k \frac{(\bar{u}_2\gamma k u_1)(2ka)}{[k^2-\mu^2][(k+q)^2-\mu^2][(p_1-k)^2-M^2]}$$

$$(M_2)_n = M_2 = -\frac{\chi}{2}\int d^4k \frac{\bar{u}_2\gamma k\gamma a\gamma k u_1}{[(p_1-k)^2-M^2][(p_2-k)^2-M^2](k^2-\mu^2)}$$

$$(M_3)_n = M_3 = -\frac{\chi}{4}\int d^4k \frac{(\bar{u}_2\gamma_5 u_1)}{q^2-\mu^2}\,\mathrm{tr}\left\{\gamma_5\frac{1}{\gamma(k-q)-M}\gamma a\frac{1}{\gamma k-M}\right\};$$

p_1 et p_2 sont les quadrivecteurs impulsion-énergie du neutron initial et du neutron final, dont les composantes respectives vérifient la relation satisfaite par les particules libres :

$$p_1 = (E(\vec{p}_1), \vec{p}_1), \qquad p_2 = (E(\vec{p}_2), \vec{p}_2),$$
$$E(\vec{p}_1) = \sqrt{\vec{p}_1^{\,2} + M^2}, \qquad E(\vec{p}_2) = \sqrt{\vec{p}_2^{\,2} + M^2};$$

u_1 et u_2 sont les spineurs de Dirac $u(\vec{p}_1)$ et $u(\vec{p}_2)$ correspondants ;

$$\chi = 4eG^2\frac{1}{(2\pi)^3}\frac{M}{\sqrt{E(\vec{p}_1)E(\vec{p}_2)}},$$
$$q = p_2 - p_1,$$
$$a = a(q).$$

Pour effectuer l'intégration dans le plan complexe k_0, il faut se rappeler que M et μ comportent par définition une partie imaginaire négative $-i\varepsilon$, de telle sorte que les pôles de l'intégrant se trouvent de part et d'autre de l'axe réel.

La trace qui intervient dans M_3 est identiquement nulle à cause de γ_5 ; on a donc :

$$M_3 \equiv 0.$$

Pour le proton, il faut ajouter au trois graphes précédents deux graphes supplémentaires (fig. 3).

Fig. 3.

Les éléments de matrice relatifs au proton sont :

$$(M_1)_p = -M_1.$$
$$(M_2)_p = \frac{1}{2} M_2.$$
$$(M_3)_p \equiv 0.$$
$$(M_4)_p = -\frac{3}{4}\chi \int d^4k \bar{u}_2 \gamma a \frac{1}{\gamma p_1 - M} \frac{1}{\gamma(p_1 - k) + M} u_1 \frac{1}{k^2 - \mu^2}.$$
$$(M_5)_p = -\frac{3}{4}\chi \int d^4k \bar{u}_2 \frac{1}{\gamma(p_2 - k) + M} \frac{1}{\gamma p_2 - M} \gamma a u_1 \frac{1}{k^2 - \mu^2}.$$

Les éléments de matrice contiennent tous une partie divergente ; leur évaluation nécessite donc des précautions. Il s'agit d'en extraire les parties physiquement observables et d'interpréter les termes restants.

Evaluation des éléments de matrice. — Indiquons brièvement, en prenant pour exemple M_1, le mode de calcul couramment utilisé.

La formule de Feynman :

$$\frac{1}{abc} = \int_0^1 dx \int_0^1 2y dy \frac{1}{[axy + by(1 - x) + c(1 - y)]^3} \tag{7}$$

permet tout d'abord de combiner les dénominateurs.

M_1 ainsi transformé s'écrit :

$$M_1 = -\chi \int d^4k \int_0^1 dx \int_0^1 2y dy \frac{\bar{u}_2 \gamma k k a u_1}{[[k + qy(1-x) - p_1(1-y)]^2 - M^2(1-y)^2 - \mu^2 y + xy^2(1-x)q^2]^3}.$$

La translation :

$$k \rightarrow k' = k + qy(1 - x) - p_1(1 - y)$$

permet ensuite de transformer le dénominateur en une fonction paire de la variable d'intégration.

La divergence intervenant dans M_1 étant logarithmique, la transla-

tion n'introduit pas de termes de surface (*Theory of photons and electrons*. Jauch et Rohrlich, app. V).

Après utilisation de l'équation de Dirac, de la condition de Lorentz et de l'identité :

(8) $$(\bar{u}_2 a p_1 u_1) = \bar{u}_2 \left\{ M\gamma a - \frac{1}{4}[\gamma q, \gamma a] \right\} u_1$$

qui en découle [1] et qui nous sera d'ailleurs d'une grande utilité par la suite, M_1 devient :

$$M_1 = -\chi \int d^4k' \int_0^1 dx \int_0^1 2y\,dy \frac{\bar{u}_2\left(-\frac{1}{4} M(1-y)^2[\gamma q, \gamma a] + M^2(1-y)^2\gamma a + \gamma k' k' a + (1-y) a p_1 \gamma k' + (1-y) M \gamma k'\right) u_1}{[k'^2 - M^2(1-y)^2 - \mu^2 y + x y^2 (1-x) q^2]^3}$$

Une dernière simplification est obtenue en utilisant les relations de symétrie, correspondant à l'intégration sur les angles dans l'espace à quatre dimensions :

(9) $$\left\{ \begin{array}{l} \int d^4k' \left(\text{un nombre impair de facteurs } k'_\mu\right) f(k'^2) = 0 \\ \int d^4k' k'_\mu k'_\nu f(k'^2) = \int d^4k' \frac{1}{4} (k'^2 g_{\mu\nu}) f(k'^2). \end{array} \right.$$

[1] (8) s'obtient en faisant agir les opérateurs : $(\gamma p_1 + M)\gamma a$ successivement sur les spineurs u_1 et $\bar{u}_2$.

Dans le premier cas, on a :

(8′) $$\left\{ \begin{array}{rl} \bar{u}_2(\gamma p_1 + M)\gamma a u_1 & = \bar{u}_2(-\gamma a \gamma p_1 + 2ap_1 + M\gamma a) u_1 \\ & = \bar{u}_2(2ap_1 - \gamma a[\gamma p_1 - M]) u_1 \\ & = \bar{u}_2(2ap_1) u_1 \end{array} \right.$$

où nous avons utilisé la relation d'anticommutation :

$$\gamma a \gamma p_1 + \gamma p_1 \gamma a = 2ap_1,$$

et l'équation de Dirac.

Dans le second cas, on a de même :

(8″) $$\left\{ \begin{array}{rl} \bar{u}_2(\gamma p_1 + M)\gamma a u_1 & = \bar{u}_2[\gamma p_2 - \gamma q + M]\gamma a u_1 \\ & = \bar{u}_2[2M - \gamma q]\gamma a u_1 \end{array} \right.$$

où nous avons utilisé l'équation de Dirac.

Si l'on tient compte maintenant de la condition de Lorentz, on obtient :

$$\gamma q \gamma a + \gamma a \gamma q = 2aq = 0$$

et :

$$\gamma q \gamma a = \frac{1}{2}[\gamma q, \gamma a].$$

(8″) devient donc :

(8‴) $$\bar{u}_2(\gamma p_1 + M)\gamma a u_1 = \bar{u}_2[2M\gamma a - \frac{1}{2}[\gamma q, \gamma a]] u_1$$

La combinaison de (8′) et (8‴) donne alors directement (8).

M_1 finalement s'écrit :

$$M_1 = \frac{-\chi}{4}\int d^4k'\int_0^1 dx \int_0^1 2y\,dy\,\frac{\bar{u}_2(-M(1-y)^2[\gamma q, \gamma a] + \{k'^2 - 4M^2(1-y)^2\}\gamma a)u_1}{[k'^2 - M^2(1-y)^2 - \mu^2 y + xy^2(1-x)q^2]^3}.$$

Remarquons que, tandis que le terme en $[\gamma q, \gamma a]$ est convergent, le terme en γa contient une divergence logarithmique.

Les différents éléments de matrice prennent ainsi la forme suivante :

$$M_1 = -\pi^2 i \frac{\chi}{4M}\bar{u}_2[A_1(q^2)[\gamma q, \gamma a] + B_1(q^2)\gamma a]u_1,$$

$$M_2 = -\pi^2 i \frac{\chi}{4M}\bar{u}_2[A_2(q^2)[\gamma q, \gamma a] + B_2(q^2)\gamma a]u_1,$$

$$(M_4)_p = -\pi^2 i \frac{\chi}{4M}\bar{u}_2 B_3(q^2)\gamma a u_1,$$

$$(M_5)_p = -\pi^2 i \frac{\chi}{4M}\bar{u}_2 B_4(q^2)\gamma a u_1,$$

où les $A_i(q^2)$ sont des intégrales convergentes, alors que les $B_i(q^2)$ contiennent des intégrales divergentes.

Ayant supposé le champ extérieur très lentement variable, nous pouvons considérer q comme très petit et développer suivant les puissances de q^2.

Nous poserons :

$$[A_i(q^2)]_{q^2=0} = A_i.$$
$$[B_i(q^2)]_{q^2=0} = B_i.$$

On obtient, après intégration sur les variables auxiliaires x et y et sur d^4k :

$$(10)\quad \begin{cases} \boxed{A_1 = \dfrac{1-2\eta^2}{2} - \dfrac{\eta^2(2-4\eta^2+\eta^4)}{2\alpha}\tan^{-1}\dfrac{2\alpha}{\eta^2} - \eta^2(2-\eta^2)\log\eta} \\ \boxed{A_2 = \dfrac{1+2\eta^2}{2} - \dfrac{\eta^4(3-\eta^2)}{2\alpha}\tan^{-1}\dfrac{2\alpha}{\eta^2} + \eta^2(1-\eta^2)\log\eta} \end{cases}$$

où :

$$\eta = \frac{\mu}{M} \qquad \text{et} \qquad \alpha^2 = \eta^2 - \frac{\eta^4}{4}.$$

Interprétation des termes. — L'élément de matrice total d'ordre eG^2 pour le proton s'écrit donc finalement :

$$(11)\quad \begin{cases} M_{\text{proton}} = \pi^2 i \dfrac{\chi}{4M}\bar{u}_2\Big\{\Big[A_1 - \dfrac{1}{2}A_2 + \ldots\Big][\gamma q, \gamma a] \\ \qquad\qquad + \Big[B_1 - \dfrac{1}{2}B_2 - B_3 - B_4 + \ldots\Big]\gamma a\Big\}u_1. \end{cases}$$

En passant dans l'espace des x à l'aide de :

$$a^{\nu}(q)=\frac{1}{(2\pi)^4}\int A^{\nu}(x)e^{iqx}d^4x,$$

$$\sigma^{\mu\nu}=\frac{i}{2}[\gamma^{\mu}\gamma^{\nu}-\gamma^{\nu}\gamma^{\mu}],$$

$$F^{\mu\nu}=\frac{\partial A^{\mu}}{\partial x_{\nu}}-\frac{\partial A^{\nu}}{\partial x_{\mu}},$$

il devient :

$$(12)\quad \begin{cases} M_{\text{proton}}=\pi^2 i\,\frac{\chi}{4M}\,\frac{1}{(2\pi)^4}\int d^4x e^{ip_2x}\bar{u}_2\Big\{\Big[A_1-\frac{1}{2}A_2+\ldots\Big]\sigma_{\mu\nu}F^{\mu\nu} \\ \qquad +\Big[B_1-\frac{1}{2}B_2-B_3-B_4+\ldots\Big]\gamma_{\mu}A^{\mu}\Big\}u_1e^{-ip_1x}. \end{cases}$$

Dans l'espace des impulsions, les ... représentent les termes suivants du développement par rapport à q^2 ; dans les termes correspondants de l'espace des x, q^2 est remplacé par le dalembertien $\square_{\mu}$. Par conséquent, pour le problème qui nous intéresse, ces termes sont négligeables, le champ électromagnétique extérieur étant statique et lentement variable dans l'espace (ils seraient identiquement nuls dans un champ uniforme). Nous les laisserons donc de côté (ils interviendraient dans les phénomènes de diffusion si le champ extérieur ne pouvait plus être considéré comme homogène).

Le terme en $\sigma_{\mu\nu}F^{\mu\nu}$ correspond alors à un moment magnétique anomal pour le proton égal à :

$$(13)\qquad \mu_P\equiv\left(\frac{e}{2M}\right)\Delta\mu_P=\frac{G^2}{4\pi^2}\left(\frac{e}{2M}\right)\Big[A_1-\frac{1}{2}A_2\Big].$$

En effet, on peut introduire un moment magnétique anomal $\frac{e}{2M}\Delta\mu$ d'une manière phénoménologique en ajoutant au lagrangien d'interaction le terme supplémentaire :

$$\Delta\mathcal{L}=-\frac{1}{2}\Delta\mu\frac{e}{2M}\bar{\Psi}(x)\sigma_{\mu\nu}F^{\mu\nu}\Psi(x)$$

auquel correspond dans l'hamiltonien d'interaction le terme supplémentaire :

$$\Delta\mathcal{H}_I(x)=-\Delta\mu\frac{e}{2M}\frac{1}{2}\bar{\Psi}(x)\sigma_{\mu\nu}F^{\mu\nu}\Psi(x).$$

La contribution de $\Delta\mathcal{H}_I(x)$ à la diffusion de la particule considérée est donnée au premier ordre par :

$$(14)\qquad -i\int d^4x\,\Delta\mathcal{H}_I(x)=i\Delta\mu\frac{e}{2M}\frac{1}{2}\int\bar{\Psi}(x)\sigma_{\mu\nu}F^{\mu\nu}\Psi(x)d^4x.$$

Si la particule incidente est une particule libre d'impulsion-énergie p_1 et la particule diffusée une particule libre d'impulsion-énergie p_2, l'identification de (12) et (14) donne immédiatement (13).

Les contributions à μ_P associées à A_1 et A_2 sont appelées respectivement contribution due au courant mésique et contribution due au courant nucléonique (la même distinction se retrouvera pour le neutron).

Quant au coefficient de $\gamma_\mu A^\mu$, il contient, contrairement à celui de $\sigma_{\mu\nu}F^{\mu\nu}$, des intégrales divergentes ; et cela, même après la renormalisation de la masse [1]. Son évaluation est donc ambiguë et le résultat bien que convergent, car il y a compensation des divergences, dépend du processus de limite utilisé.

On pourrait songer à interpréter le terme correspondant (terme en eG^2) comme un terme de renormalisation de la charge, corrigeant le terme du premier ordre :

$$-i\int d^4x\,(-)\,e\overline{\Psi}(x)\gamma_\mu A^\mu \tau_P \Psi(x).$$

Mais comme de tels termes de renormalisation n'interviennent pas pour les autres particules élémentaires (l'électron par exemple qui ne subit pas d'interactions fortes), si l'on veut conserver l'hypothèse de l'unicité de la charge des particules élémentaires, ce terme doit, dans une bonne théorie, être identiquement nul [2].

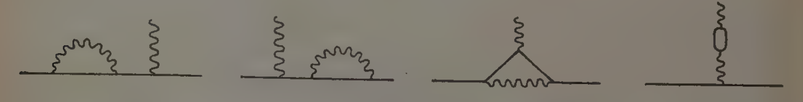
Pour le neutron, le résultat est analogue :

$$(15) \qquad M_{\text{neutron}} = \pi^2 i \frac{\chi}{4M}\,\overline{u}_2 \left\{ -(A_1 + A_2)[\gamma q,\ \gamma a] - (B_1 + B_2)\gamma a \right\} u_1,$$

où nous avons conservé seulement les termes constants des développements par rapport à q^2.

(1) Seuls les graphes correspondant à M_4 et M_5 donnent des termes de renormalisation de la masse ; il n'y en a donc pas pour le neutron. Dans ce qui suit, nous supposons la renormalisation de la masse faite.

(2) Un problème analogue se présente dans le cas de la diffusion d'un électron par un champ électromagnétique extérieur ; les graphes qui interviennent sont les suivants :



Le résultat du calcul des éléments de matrice correspondants se met aussi sous la forme d'une somme de termes en $[\gamma q,\ \gamma a]$ qui donnent le moment magnétique anomal $\frac{\alpha}{2\pi}$ et de termes en γa ; pour ces derniers, une bonne théorie doit conduire, après renormalisation de la masse, à la compensation des termes venant des trois premiers graphes dessinés, pour la raison donnée dans le texte. Quant au dernier graphe, qui peut intervenir pour toutes les particules chargées, il donne effectivement un terme de renormalisation de la charge. L'identité de Ward traduit d'ailleurs mathématiquement ces conclusions sur les termes en γa [46].

On en déduit un moment magnétique anomal :

$$(16) \qquad \mu_N = \left(\frac{e}{2M}\right)\Delta\mu_N = -\frac{G^2}{4\pi^2}\frac{e}{2M}(A_1 + A_2).$$

Quant au coefficient de γa, il doit, dans une bonne théorie, être aussi identiquement nul, le neutron étant une particule dénuée de charge.

Remarque. — Les résultats précédents ont été, rappelons le, obtenus en couplage pseudo-scalaire. En couplage pseudo-vectoriel, sous réserve de faire intervenir la relation entre les deux constantes de couplage respectives : $F = (\mu/2M)G$, nous avons pu montrer que l'on aurait obtenu dans les éléments de matrice du neutron et du proton, à l'ordre (le 2^d) où nous nous sommes arrêté, les mêmes coefficients pour les termes en $[\gamma q, \gamma a]$; les termes en γa auraient été différents mais toujours ambigus. Les conclusions que nous aurions pu tirer auraient donc été très analogues à celles du présent travail. La même analogie entre les deux couplages se serait retrouvée dans le cas des théories à coupure ou à facteur de forme. Et c'est pour la simplicité de l'exposé que nous avons choisi le couplage pseudo-scalaire.

Résultats. — En résumé, nous voyons que nous obtenons deux sortes de termes : des termes donnant les moments magnétiques anomaux et des termes ambigus en γa.

a) Les moments magnétiques anomaux sont, d'après (10) (13) et (16), les suivants :

$$(17) \qquad \begin{cases} \mu_N = -\dfrac{G^2}{4\pi^2}\dfrac{e}{2M}\chi_N, \\ \mu_P = \dfrac{G^2}{4\pi^2}\dfrac{e}{2M}\chi_P, \end{cases}$$

avec :

$$(18) \qquad \begin{cases} \chi_N = A_1 + A_2, \\ \chi_P = A_1 - \dfrac{1}{2}A_2, \end{cases}$$

où, dans le cas présent de la théorie locale covariante :

$$(19) \qquad \begin{cases} \chi_N = 1 - \dfrac{\eta^2(2-\eta^2)}{2\alpha}\tan^{-1}\dfrac{2\alpha}{\eta^2} - \eta^2\log\eta \\ \chi_P = \dfrac{1-6\eta^2}{4} - \dfrac{\eta^2(4-11\eta^2+3\eta^4)}{4\alpha}\tan^{-1}\dfrac{2\alpha}{\eta^2} - \dfrac{\eta^2(5-3\eta^2)}{2}\log\eta. \end{cases}$$

Pour $\eta = \frac{\mu}{M} = 0,15$, les valeurs numériques correspondantes sont :

$$(20) \qquad \left\{ \begin{aligned} \chi_N &= 0,820 \\ \chi_P &= 0,110 \\ \chi_N/\chi_P &= 7,43, \end{aligned} \right.$$

alors que les valeurs expérimentales des moments magnétiques des nucléons sont respectivement :

$$(21) \qquad \left\{ \begin{aligned} \mathcal{M}_N &= -1,9103 \\ \mathcal{M}_P &= 2,7896 \end{aligned} \right.$$

d'où l'on tire :

$$(22) \qquad R = \left(\frac{\chi_N}{\chi_P}\right)_{\text{exp}} = \frac{-\mathcal{M}_N}{\mathcal{M}_P - 1} = 1,07.$$

Si l'on prend pour la constante de couplage, une des valeurs couramment admises pour d'autres processus de théorie mésique, $g^2 = \frac{G^2}{4\pi} = 13$ par exemple, on obtient :

$$(23) \qquad \left\{ \begin{aligned} (\chi_N)_{\substack{\text{semi-exp} \\ (g^2=13)}} &= 0,462 \\ (\chi_P)_{\substack{\text{semi-exp} \\ (g^2=13)}} &= 0,432. \end{aligned} \right.$$

b) Quant aux termes en γa que, par la suite, nous appellerons termes « ambigus de charge », nous avons vu que, dans une bonne théorie, aussi bien pour le neutron que pour le proton, ils doivent être nuls. Mais en fait, dans les théories covariantes, ces termes restent ambigus et aucune méthode de calcul à l'heure actuelle ne semble avoir conduit, contrairement à ce qui se passe pour l'électron, à leur annulation [1]. Pour les supprimer, on est donc conduit à invoquer soit la conservation de la charge [9], soit l'identité de Ward qui en est une traduction mathématique, soit un processus quelconque de régularisation [20] [40].

Remarque. — Il est curieux de constater que la méthode de l'état privilégié de Luttinger, qui n'est pas covariante, ne donne pas de termes « ambigus de charge » et donne directement, pour les moments magnétiques anomaux des nucléons, le résultat (19) que retrouvent les théories covariantes ; pour simplifier, nous le désignerons par la suite sous le nom de résultat de Luttinger [27].

Ce résultat coïncide aussi avec celui obtenu par Skyrme et Bell à l'aide d'une méthode toute différente basée sur un principe variation-

[1] Un calcul de Fried [13] qui a l'air de vérifier l'absence de tels termes dans le cas du neutron ne nous semble pas convaincant (cf. note p. 677).

nel [6]. En introduisant l'invariance sous les rotations dans l'espace isobarique, ces auteurs éliminent les termes « ambigus de charge ».

Conséquences pour le calcul non relativiste au quatrième ordre. — Au fait que l'annulation des termes « ambigus de charge » est un critère pour la validité de la méthode de calcul (ou de la théorie quand il y a lieu) s'ajoute pour nous une conséquence d'ordre « pratique ». En effet, comme nous l'avons précisé dans l'introduction, nous aurions voulu effectuer en théorie non locale avec facteur de forme, un calcul au quatrième ordre; ce calcul, pratiquement impossible en théorie relativiste, devait être fait en théorie non relativiste. Or, dans cette dernière, comme nous allons le montrer, ces termes « ambigus de charge » jouent un rôle perturbateur considérable et empêchent, quand ils ne sont pas nuls, l'obtention du résultat physique.

Dans le cas d'un champ magnétique $\vec{H}$ par exemple ($a_0 = 0$; $\vec{a} \neq 0$), γa et $[\gamma q, \gamma a]$ donnent respectivement, à l'approximation non relativiste :

$$(24) \quad \begin{cases} \gamma a \rightarrow \frac{-1}{M}\left[\vec{a}.\vec{p}_1 + i\frac{\vec{\sigma}}{2}.\vec{q} \times \vec{a}\right] = -\frac{1}{M}\left[\vec{a}.\vec{p}_1 + \frac{i}{2}\vec{\sigma}.\vec{H}\right] \\ [\gamma q, \gamma a] \rightarrow -2i\vec{\sigma}.\vec{q} \times \vec{a} = -2i\vec{\sigma}.\vec{H}, \end{cases}$$

où $\vec{\sigma} = (\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3)$, $\sigma_1 \sigma_2$ et σ_3 étant les trois matrices de Pauli.

Donc, si l'on fait un calcul non relativiste dès le début, les termes en $\vec{\sigma}.\vec{H}$ venant de γa et $[\gamma q, \gamma a]$ se trouvent mélangés et si le coefficient de γa n'est pas nul, le coefficient de $\vec{\sigma}.\vec{H}$ ne correspondra pas au moment magnétique.

Dans le cas d'un champ électrique ($a_0 \neq 0$; $\vec{a} = 0$), les expressions correspondantes sont :

$$(25) \quad \begin{cases} \gamma a \rightarrow a_0\left[1 + \frac{\vec{p}_1^{\,2} + \vec{p}_1.\vec{q}}{4M^2} + \frac{i}{4M^2}\vec{\sigma}.\vec{q} \times \vec{p}_1\right] \\ [\gamma q, \gamma a] \rightarrow a_0\left[\frac{i}{M}\vec{\sigma}.\vec{q} \times \vec{p}_1\right] \end{cases}$$

et la conclusion est la même.

Dans la suite, pour simplifier l'exposé et, d'après ce qui précède, sans restreindre la généralité, nous traiterons exclusivement du cas du neutron, mentionnant quand il y a lieu les résultats relatifs au proton.

CHAPITRE III

Mise en évidence de la nécessité d'effectuer une coupure (cut-off).

Venons-en maintenant au problème de l'introduction d'une coupure et considérons successivement le cas d'une coupure dans l'espace à quatre dimensions qui a l'avantage de ne pas détruire la covariance mais dont l'interprétation physique n'est pas immédiate, et le cas d'une coupure à trois dimensions qui correspond à la coupure habituelle dans l'espace à trois dimensions.

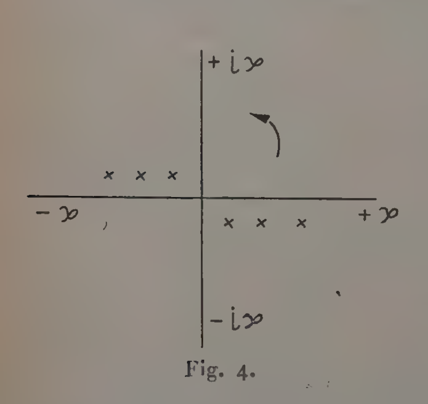


Fig. 4.

Coupure sphérique dans l'espace à quatre dimensions. — Indiquons brièvement sur quelle variable porte la coupure. Après avoir utilisé la formule de Feynman [7], effectué la translation et intégré sur les variables auxiliaires, les différents éléments de matrice ne contiennent plus que l'intégration $\int d^4k = \int_{-\infty}^{+\infty} d^3k \int_{\text{axe réel}} dk_0$. Vu la position des pôles schématisée sur la figure 4, on peut faire tourner l'axe réel dans le sens indiqué par la flèche et l'amener en coïncidence avec l'axe imaginaire. On obtient ainsi :

$$\int a^4k = \int_{-\infty}^{+\infty} d^3k \int_{-i\infty}^{+i\infty} dk_0.$$

Posons :

$$k_0 = ik_4,$$

et utilisons le fait que :

$$k^2 = k_0^2 - \vec{k}^2$$
$$= -\left[k_4^2 + k_1^2 + k_2^2 + k_3^2\right] = -\mathrm{K}^2\,;$$

on a :

$$\int d^4kf(k^2, k_0, \vec{k}) = i\int_{-\infty}^{+\infty} dk_1dk_2dk_3dk_4f(-\mathrm{K}^2, ik_4, \vec{k}).$$

Dans l'espace Euclidien à quatre dimensions $k_1 - k_4$, passons en

coordonnées sphériques ; on vérifie les relations (9) qui permettent de mettre $f(-K^2, ik_4, \vec{k})$ sous la forme $F(K^2)$ et l'on obtient finalement :

$$\int d^4k f(k^2, k_0, \vec{k}) = i(2\pi)^2 \int_0^{K_0} K^2 dK F(K^2)$$

où par définition K_0 est le paramètre de coupure.

Les éléments de matrice pour le proton et le neutron se mettent encore sous les formes (11) et (15), mais avec A_1 et A_2 donnés par :

$$A_1 = \frac{-\eta^2(2 - 4\eta^2 + \eta^4)}{2\alpha} \tan^{-1} \frac{2\alpha}{\eta^2} + \left\{ \frac{\beta}{4}(2 - 3\eta^2) + \frac{\eta^2(4 - 10\eta^2 + 3\eta^4)}{8\beta} + \frac{\alpha^2\eta^4(2-\eta^2)}{16\beta^3} \right\} \tan^{-1} \frac{2\beta}{\eta^2 + 2K_0^2/M^2} - \frac{\eta^2(2-\eta^2)}{2} \log \eta^2 \frac{1 + K_0^2/M^2}{\eta^2 + K_0^2/M^2} - \frac{\eta^2}{4} \frac{K_0^2}{K_0^2 + M^2\alpha^2}$$

(26)

$$A_2 = \frac{-\eta^4(3-\eta^2)}{2\alpha} \tan^{-1} \frac{2\alpha}{\eta^2} + \frac{3\eta^2}{4} \left\{ \beta + \frac{\eta^2(2-\eta^2)}{2\beta} + \frac{\alpha^2\eta^4}{12\beta^3} \right\} \tan^{-1} \frac{2\beta}{\eta^2 + 2K_0^2/M^2} + \frac{\eta^2(1-\eta^2)}{2} \log \eta^2 \frac{1 + K_0^2/M^2}{\eta^2 + K_0^2/M^2} - \frac{\eta^4}{4(2-\eta^2)} \frac{K_0^2}{K_0^2 + M^2\alpha^2} + \frac{1}{2-\eta^2} \frac{K_0^2}{K_0^2 + M^2}$$

$$\beta^2 = \alpha^2 + K_0^2/M^2.$$

A la limite $K_0 \infty$, A_1 et A_2 tendent évidemment vers (10).

On peut encore exprimer les moments magnétiques anomaux à l'aide de (17) et (18), mais avec les nouvelles valeurs de A_1 et A_2.

Le tableau I donne les valeurs de χ_N et χ_P, ainsi que celles du rapport χ_N/χ_P pour quelques valeurs du paramètre de coupure K_0 (η a ici encore été pris égal à 0,15). La courbe (I) de la figure 5 représente les variations de χ_N/χ_P avec K_0.

TABLEAU I

K_0/M	0	η	$\frac{1}{2}$	$\frac{2}{3}$	1	∞
χ_N	0	0,016	0,211	0,309	0,465	0,820
χ_P	0	0,011	0,092	0,113	0,129	0,110
χ_N/χ_P	1,15	1,51	2,28	2,73	3,62	7,43

La comparaison aux valeurs expérimentales (21) (22) (23) est en faveur de l'introduction d'une coupure de l'ordre de M. Toutefois, si la valeur obtenue pour le rapport χ_N/χ_P est considérablement améliorée,

Fig. 5.

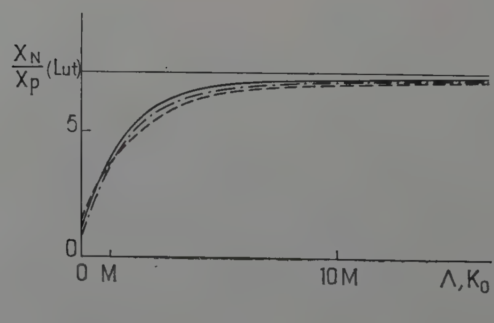


Fig. 5 *bis*.

celle obtenue par χ_P est encore trop petite. On peut cependant espérer que l'addition des termes d'ordres supérieurs (eG^4, ...) conduira à des résultats plus proches des résultats expérimentaux.

Remarque. — Les termes « ambigus de charge » sont pour le neutron :

$$B_1 + B_2 = M \Big\{ \Big(-\beta + \frac{2\alpha^2}{\beta} - \frac{\alpha^4}{\beta^3} \Big) \tan^{-1} \frac{2\beta}{\eta^2 + 2K_0^2/M^2} - \frac{2\alpha^2}{\eta^2(2-\eta^2)}$$
$$+ \frac{\eta^2}{2(2-\eta^2)} - \frac{4\alpha^4}{\beta^2\eta^2(2-\eta^2)} + \frac{2}{(2-\eta^2)(1+K_0^2/M^2)} + \frac{2\eta^2}{\eta^2+K_0^2/M^2}$$
$$- \frac{4}{(2-\eta^2)^3} \log \Big[1 + \frac{(2-\eta^2)^2}{4\beta^2} \Big] - \frac{4}{\eta^2} \log \Big[1 + \frac{\eta^4}{4\beta^2} \Big]$$
$$- \Big[\frac{1}{2} + \alpha^2 \Big(\frac{8 - 4\eta^2 + \eta^4}{(2-\eta^2)^3} + \frac{\eta^2+4}{\eta^4} \Big) \Big] \log \beta^2 + \frac{4}{\eta^2} \log (\eta^2 + K_0^2/M^2)$$
$$+ \Big[\frac{4}{3} - \frac{4(5 - 12\eta^2 + 6\eta^4 - \eta^6)}{3(2-\eta^2)^3} \Big] \Big\}$$

A la limite $K_0\,\infty$, ils ne s'annulent pas :

$$(B_1 + B_2)_\infty = -\,2M.$$

En utilisant la relation (8) on constate que, dans un calcul où la méthode ne permettrait pas la séparation des termes, on obtiendrait au lieu des résultats (19) et (20) de Luttinger les résultats suivants :

$$(27) \qquad \chi'_N = \frac{1}{2} - \frac{\eta^2(2-\eta^2)}{2\alpha} \tan^{-1} \frac{2\alpha}{\eta^2} - \eta^2 \log \eta = 0{,}320\ (^1).$$

Coupure sphérique dans l'espace à trois dimensions. — Nous passerons très rapidement sur cette méthode traitée en détail par L. K. Pandit [36]. Cette coupure est en réalité une coupure relativiste qui se réduit à une coupure sphérique dans l'espace à trois dimensions d^3k, dans le cas où l'impulsion du nucléon incident $\vec{p}$ est nulle $(\vec{p} = 0)$.

L'intégration $\int d^4k$ se fait cette fois en effectuant l'intégration dans le plan complexe de $-\infty$ à $+\infty$.

(1) Un calcul analogue avec coupure quadridimensionnelle a été effectué par Kundu [26] en théorie à méson chargé (où le méson neutre n'intervient pas). Le résultat final n'a pas été mis sous forme analytique, les dernières intégrations nécessitant une intégration graphique ; il ne peut donc pas être comparé avec le résultat de Luttinger pour la théorie à méson chargé. Cependant, la théorie à méson chargé et la théorie symétrique qui est celle que nous avons utilisée (parce que la seule en accord avec la symétrie de charge des forces nucléaires) ne diffèrent que par les coefficients numériques de A_1 et A_2. C'est pourquoi, nous avons pu comparer nos résultats avec ceux de Kundu. Il y a complet désaccord et il ne nous a pas été possible d'en trouver la raison. Quant aux termes ambigus de charge, il nous semble que Kundu les a laissés de côté.

$$\int d^4k \ldots = \int dk_0 \int_0^{K_0} \int k^2 dk d\Omega \ldots,$$

où $d\Omega$ est l'élément angulaire, définit le paramètre de coupure K_0.

Pandit donne les expressions en fonction de K_0 permettant d'obtenir χ_N et χ_P ; le tableau II contient les valeurs numériques obtenues par lui pour certaines valeurs de K_0 ; et la courbe (II) de la figure 5 représente la variation correspondante de χ_N/χ_P en fonction de K_0 ($\eta = 0,15$).

Tableau II

(L. K. Pandit).

K_0/M	0	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{2}{3}$	1	∞
χ_N	0	0,098	0,278	0,38	0,53	0,820
χ_P	0	0,050	0,104	0,12	0,13	0,110
χ_N/χ_P	1,4	1,96	2,67	3,2	4,1	7,43

A la limite $K_0 \infty$, il retrouve le résultat de Luttinger. La comparaison de ces résultats aux valeurs expérimentales (21) (22) (23) conduit à des conclusions analogues à celles obtenues dans le cas d'une coupure à quatre dimensions.

Remarque. — Pandit ne calcule pas les termes « ambigus de charge » qu'il se contente d'interpréter comme des termes de renormalisation de la charge et suppose nuls. Auparavant cependant, il utilise les relations de symétrie (9) pour mettre ces termes sous la forme covariante γa. Nous pensons que cette façon d'opérer est incorrecte : elle suppose en effet un processus de limite avec coupure sphérique dans l'espace à quatre dimensions, ce qui est incompatible avec les hypothèses de départ. Si l'on passe dans le repère $\vec{p} = 0$, ce qui est nécessaire lorsqu'on fait une coupure sphérique à trois dimensions, on peut par contre utiliser les relations de symétrie :

$$\int d^3k k_i k_j f(\vec{k}^2) = \int d^3k \frac{1}{3} \vec{k}^2 \delta_{ij} f(\vec{k}^2); \tag{28}$$

mais il ne faut pas alors oublier que, si la théorie n'est pas invariante de Lorentz, les résultats ne sont valables que si $\vec{p} = 0$.

Nous avons calculé ces termes ambigus. Comme dans le cas de la

coupure à quatre dimensions, les divergences se compensent. Le résultat n'est plus covariant : le coefficient de $\gamma_0 a^0$ est différent de celui de $\vec{\gamma}.\vec{a}$. Pour le neutron, le coefficient de $\gamma_0 a^0$ est identiquement nul (avant l'intégration sur $|\vec{k}|$) [1], tandis que celui de $\vec{\gamma}.\vec{a}$ ne l'est pas (nous ne jugeons pas utile de l'écrire explicitement). Ce dernier donnerait une contribution au moment magnétique dans une théorie qui ne permettrait pas la séparation des termes. On obtiendrait par exemple pour $K_0 \infty$, les résultats de Luttinger (19) et (20) dans le cas d'un champ électrique, mais dans le cas d'un champ magnétique, on aurait :

$$\chi''_N = \frac{2}{3} - \frac{\eta^2(2-\eta^2)}{2\alpha} \tan^{-1} \frac{2\alpha}{\eta^2} - \eta^2 \log \eta = 0{,}487. \tag{29}$$

CHAPITRE IV

Premier essai de théorie non locale avec facteur de forme.

Hypothèses de base du modèle. — Dans le chapitre précédent, nous avons constaté que l'expérience mettait en évidence la nécessité d'effectuer une coupure. Nous allons maintenant, introduire cette coupure d'une manière relativiste, en passant par l'intermédiaire d'un facteur de forme. Bien entendu, en faisant ceci, nous espérons, non seulement introduire cette coupure, mais aussi annuler les termes « ambigus de charge ».

Soit $F(x-x', x-x'', x-x''')$ ce facteur de forme et soit :

$$(30) \left\{ \begin{aligned} H_I(x) = \int d^4x' d^4x'' d^4x''' \Big\{ & G\overline{\Psi}(x')\gamma_5\tau_3\Psi(x'')\varphi_3(x''') \\ & + G\sqrt{2}\,\overline{\Psi}(x')\gamma_5\tau_-\Psi(x'')\varphi(x''') + G\sqrt{2}\,\overline{\Psi}(x')\gamma_5\tau_+\Psi(x'')\varphi^*(x''') \\ & - e\overline{\Psi}(x')\gamma^\mu\tau_P\Psi(x'')A_\mu(x''') \\ & - ie\left[\frac{\partial\varphi^*(x')}{\partial x'_\mu}\varphi(x'') - \varphi^*(x')\frac{\partial\varphi(x'')}{\partial x''_\mu}\right]A_\mu(x''') \Big\} F(x-x', x-x'', x-x''') \end{aligned} \right.$$

l'interaction non locale correspondante.

[1] Nous pensons que l'annulation du coefficient de $\gamma_0 a^0$ est la raison pour laquelle Fried a pu conclure à l'absence de termes « ambigus de charge » pour le neutron (cf. note p. 670).

Le modèle que nous allons étudier, qui est une extension relativiste du modèle à coupure sphérique dans l'espace à trois dimensions, a été proposé par Heitler-Arnous [2]. Il reprend l'expression (4) de la matrice S du cas de la théorie locale, y remplace simplement l'hamiltonien d'interaction $\mathcal{H}_I(x)$ par l'interaction non locale $H_I(x)$ et définit l'opérateur chronologique P en supposant qu'il ordonne l'ensemble des opérateurs $\Psi(x)$, $A(x)$ et $\varphi(x)$ dans l'ordre décroissant de leurs temps respectifs.

Il est facile de montrer que ceci revient à introduire à chaque vertex des graphes de la matrice S, un facteur de forme $f(pqk)$, transformée de Fourier de $F(x-x', x-x'', x-x''')$, que la présence de la fonction $\delta(p-q-k)$ permet d'ailleurs de remplacer par :

$$\rho(pk) \equiv f(pqk) = f(p, p-k, k) \qquad \text{(cf. fig. 6)} \tag{31}$$

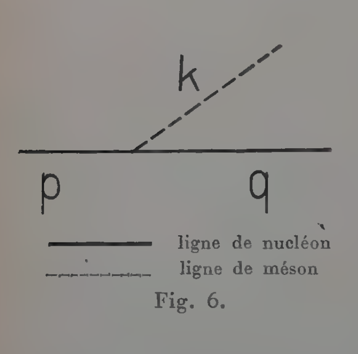


Fig. 6.

Si l'on veut que la matrice S possède les propriétés d'invariance convenables, il faut évidemment exiger que l'interaction soit non seulement hermitienne, mais aussi invariante de Lorentz et invariante par C, P et T (conjugaison de charge ; parité ou inversion d'espace ; inversion par rapport au temps). Ceci entraîne des conditions que doit remplir le facteur de forme et qu'il est facile de formuler.

Si l'on exige de plus que l'effet du facteur de forme se réduise à une coupure sphérique sur l'impulsion $\vec{k}$ du méson lorsque le nucléon est au repos ($\vec{p} = 0$), on en déduit que ρ doit être fonction du seul invariant :

$$Q = -p^2k^2 + (pk)^2, \tag{32}$$

la fonction étant choisie de manière à couper les grandes valeurs de Q. Une forme particulièrement simple pour ρ est :

$$\rho = \frac{\Lambda^2M^2}{\Lambda^2M^2 + Q}, \tag{33}$$

où Λ est le paramètre de coupure.

Évaluation des éléments de matrice. — Nous avons donc refait le calcul des éléments de matrice, énumérés dans le cas local, à l'aide de ce modèle, en donnant à ρ la forme (33). Ce calcul est très long et sa reproduction sans intérêt. Nous nous contenterons d'en indiquer les grandes lignes, en prenant pour exemple le calcul de l'élément de

matrice M_1 (contribution du courant mésique), ceci afin de préciser les approximations que nous avons dû faire.

L'élément de matrice de départ est maintenant :

$$M_1 = -\chi \int d^4k \frac{(\bar{u}_2 \gamma k u_1) k a}{[k^2 - \mu^2][(k+q)^2 - \mu^2][(p_1 - k)^2 - M^2]} \times \frac{M^2}{M^2 - \frac{M^2k^2}{\Lambda^2} + \frac{(pk)^2}{\Lambda^2}} \times \frac{M^2}{M^2 - \frac{M^2k^2}{\Lambda^2} + \frac{(pk)^2}{\Lambda^2} + 2kq\frac{M^2}{\Lambda^2} - \frac{2(pk)(qk)}{\Lambda^2}}$$

où, pour écrire les facteurs de forme, nous avons d'une part tenu compte de ce que le champ extérieur est statique et lentement variable dans l'espace :

$$(34) \qquad q_0 = 0 \qquad q^2 \simeq 0,$$

et d'autre part utilisé la relation immédiate :

$$(35) \qquad q^2 + 2p_1q = 0 \qquad [p_2 = p_1 + q\,;\, p_2^2 = p_1^2 = M^2].$$

Comme dans le cas local, les pôles de l'intégrant se trouvent de part et d'autre de l'axe réel, mais cette fois, en plus des pôles des propagateurs de nucléons et de mésons, nous devons tenir compte des pôles du facteur de forme qui se trouvent sur l'axe imaginaire. Il faut donc appliquer la méthode du groupement des dénominateurs de Feynman, aussi bien aux dénominateurs des propagateurs qu'aux dénominateurs des facteurs de forme.

Pour cela utilisons :

$$\frac{1}{abcde} = \int_0^1 dx \int_0^1 2y\,dy \int_0^1 3z^2dz \int_0^1 4t^3dt \frac{1}{[\{[axy + by(1-x) + c(1-y)]z + d(1-z)\}t + e(1-t)]^5}$$

et éliminons par une translation, les termes linéaires en k du dénominateur.

Après utilisation de l'équation de Dirac, de la condition de Lorentz et de (34), l'élément de matrice M_1 se présente finalement sous la forme :

$$(36) \qquad M_1 = -\chi M^4 \int d^4k \int_0^1 dx \int_0^1 2y\,dy \int^1 3z^2dz \int_0^1 4t^3dt \frac{\bar{u}_2 \mathcal{N} u_1}{\mathfrak{D}}$$

où :

$$\mathcal{N} = \gamma kka + \alpha M ka + \alpha\gamma kap + \alpha^2 M^2 \gamma a - \frac{1}{4}\alpha^2 M[\gamma q, \gamma a]$$

$$\mathfrak{D} = [Ak^2 + B(pk)^2 + 2F(pk)(qk) + A\alpha^2 M^2 + B\alpha^2 M^4 + 2\alpha D M^2 + E]^5$$

$$\left|\begin{array}{l} \alpha = 1 - y \\ A = zt - \frac{M^2}{\Lambda^2}(1 - zt) \\ B = \frac{1 - zt}{\Lambda^2} \\ F = \frac{1 - t}{\Lambda^2} \\ D = y(1 - x)zt - \frac{M^2}{\Lambda^2}(1 - t) \\ D = -(1 - y)zt \\ E = -\mu^2 yzt + M^2(1 - zt). \end{array}\right.$$

La translation n'a pas, comme dans le cas local, mis le dénominateur sous la forme d'une fonction de k^2 (1). Pour pouvoir continuer le calcul, nous avons dû passer dans le repère $\vec{p} = 0$ et développer le dénominateur par rapport à $\vec{q}$ (en remarquant (34)).

Après utilisation de relations de symétrie analogues à (28) (2), il reste finalement :

$$(37) \quad M_1 = -\chi M^4 \int d^4k \int_0^1 dx \int_0^1 2y\,dy \int_0^1 3z^2 dz \int_0^1 4t^3 dt \, \frac{\overline{u_2}[\gamma kka + \alpha^2 M^2 \gamma a - \frac{1}{4}\alpha^2 M[\gamma q, \gamma a]]u_1}{[(A + BM^2)k_0^2 - A\vec{k}^2 + \mathcal{F}]^5}$$

où :

$$\mathcal{F} = A\alpha^2 M^2 + B\alpha^2 M^4 + 2\alpha D M^2 + E.$$

Le calcul, bien que long, se poursuit ensuite sans difficulté.

Pour l'intégration $\int d^4k$, nous avons intégré sur dk_0 et sur d^3k (3). Nous avons constaté, qu'à cause de nos approximations, l'intervention du facteur de forme relativiste se réduisait à l'introduction d'un facteur

(1) Une rotation serait aussi impuissante à transformer le dénominateur de manière à permettre de poursuivre le calcul sans approximation.

(2) A la relation (28) utilisée pour $i \neq j$, s'ajoute la relation $\int_{-\infty}^{+\infty} k_0 f(k_0^2) = 0$.

(3) Avec un facteur de forme en $\left(\frac{\Lambda^2 M^2}{\Lambda^2 M^2 + Q}\right)^{1/2}$, nous avons vérifié sur le cas particulier des termes en $[\gamma q, \gamma a]$ que l'intégration en coordonnées sphériques quadridimensionnelles conduisait au même résultat, sans faire apparaître, bien entendu, explicitement le facteur de convergence $\frac{\Lambda^2}{\Lambda^2 + \vec{k}^2}$ mentionné ci-dessous dans le texte.

de convergence $\frac{\Lambda^4}{[\Lambda^2 + \vec{k}^2]^2}$ dans le résultat obtenu, pour le cas local considéré comme limite du modèle à coupure sphérique à trois dimensions, avant la dernière intégration, celle qui porte sur $|\vec{k}|$. Nous ne pouvions donc plus espérer l'annulation des termes « ambigus de charge ».

Résultats. — Voici nos résultats. Ils ne se présentent pas sous forme covariante parce que nous sommes passé dans le repère $\vec{p} = 0$. Nous obtenons :

$$(38)\left\{\begin{aligned} M_{\text{neutron}} &= \pi^2 i \frac{\chi}{4M} \overline{u_2} \left\{ -(A_1 + A_2)[\gamma q, \gamma a] - B'_N \gamma_0 a^0 + B''_N \vec{\gamma} \cdot \vec{a} \right\} u_1 \\ M_{\text{proton}} &= \pi^2 i \frac{\chi}{4M} \overline{u_2} \left\{ \left(A_1 - \frac{1}{2} A_2\right)[\gamma q, \gamma a] - B'_P \gamma_0 a^0 + B''_P \vec{\gamma} \cdot \vec{a} \right\} u_1 \end{aligned}\right.$$

où, en nous bornant aux coefficients relatifs au neutron :

$$(39)\quad \begin{aligned} A_1 = \frac{\Lambda^4}{M^4} \Big\{ & \frac{-M^4\eta^2}{(\Lambda^2 - M^2\alpha^2)^2} - \frac{2}{(2-\eta^2)^2}\left[\frac{M^2}{\Lambda^2 - M^2\alpha^2} - \frac{M^2}{\Lambda^2 - M^2}\right] \\ & + \left[\frac{M^6\eta^4(2-\eta^2)\alpha}{2(\Lambda^2 - M^2\alpha^2)^3} - \frac{M^4\eta^2(2 - 4\eta^2 + \eta^4)}{2\alpha(\Lambda^2 - M^2\alpha^2)^2}\right] \tan^{-1}\frac{2\alpha}{\eta^2} \\ & + \left[-\frac{M^6\eta^6(2-\eta^2)\alpha^2}{4(\Lambda^2 - M^2\alpha^2)^3} + \frac{M^4\eta^4(1-\eta^2)(3-\eta^2)}{2(\Lambda^2 - M^2\alpha^2)^2} + \frac{M^2\eta^2(2-\eta^2)}{\Lambda^2 - M^2\alpha^2}\right] \\ & \frac{M^2}{\Lambda\sqrt{\varepsilon_\eta(M^2\eta^2 - \Lambda^2)}} \cos^{-1}_{\varepsilon_\eta} \frac{\Lambda}{M\eta} \\ & + \left[-\frac{M^6\eta^4(2-\eta^2)^2\alpha^2}{4(\Lambda^2 - M^2\alpha^2)^3} + \frac{M^4\eta^2(1-\eta^2)(2-4\eta^2+\eta^4)}{2(\Lambda^2 - M^2\alpha^2)^2} \right. \\ & \left. + \frac{M^2(2 - 8\eta^2 + 12\eta^4 - 6\eta^6 + \eta^8)}{(2-\eta^2)^2(\Lambda^2 - M^2\alpha^2)} - \frac{2M^2}{(2-\eta^2)^2(\Lambda^2 - M^2)}\right] \\ & \frac{M^2}{\Lambda\sqrt{\varepsilon(M^2 - \Lambda^2)}} \cos^{-1}_{\varepsilon} \frac{\Lambda}{M} \Big\} \end{aligned}$$

$$(40)\quad \begin{aligned} A_2 = \frac{\Lambda^4}{M^4} \Big\{ & -\frac{M^4\eta^4}{(2-\eta^2)(\Lambda^2 - M^2\alpha^2)^2} + \frac{3M^4}{(2-\eta^2)(\Lambda^2 - M^2)^2} + \frac{2(4-3\eta^2)}{(2-\eta^2)^3} \\ & \left[\frac{M^2}{\Lambda^2 - M^2\alpha^2} - \frac{M^2}{\Lambda^2 - M^2}\right] \\ & + \left[\frac{M^6\eta^6\alpha}{2(\Lambda^2 - M^2\alpha^2)^3} - \frac{M^4\eta^4(3-\eta^2)}{2\alpha(\Lambda^2 - M^2\alpha^2)^2}\right] \tan^{-1}\frac{2\alpha}{\eta^2} \\ & + \left[-\frac{M^6\eta^8\alpha^2}{4(\Lambda^2 - M^2\alpha^2)^3} + \frac{M^4\eta^6(5-2\eta^2)}{4(\Lambda^2 - M^2\alpha^2)^2} - \frac{M^2\eta^2(1-\eta^2)}{\Lambda^2 - M^2\alpha^2}\right] \\ & \frac{M^2}{\Lambda\sqrt{\varepsilon_\eta(M^2\eta^2 - \Lambda^2)}} \cos^{-1}_{\varepsilon_\eta} \frac{\Lambda}{M\eta} \\ & + \left[-\frac{M^6\eta^6(2-\eta^2)\alpha^2}{4(\Lambda^2 - M^2\alpha^2)^3} + \frac{M^4\eta^4(12 - 18\eta^2 + 11\eta^4 - 2\eta^6)}{4(2-\eta^2)(\Lambda^2 - M^2\alpha^2)^2} \right. \\ & \left. + \frac{M^2\eta^2(6 - 18\eta^2 + 18\eta^4 - 7\eta^6 + \eta^8)}{(2-\eta^2)^3(\Lambda^2 - M^2\alpha^2)} - \frac{3M^4}{(2-\eta^2)(\Lambda^2 - M^2)^2} + \frac{2M^2\eta^2(1-\eta^2)}{(2-\eta^2)^3(\Lambda^2 - M^2)}\right] \\ & \frac{M^2}{\Lambda\sqrt{\varepsilon(M^2 - \Lambda^2)}} \cos^{-1}_{\varepsilon} \frac{\Lambda}{M} \Big\} \end{aligned}$$

$$\boxed{B'_N = 0} \tag{41}$$

$$\boxed{\begin{aligned}
B''_N = -\frac{\Lambda^4}{4M^3}\Big\{ & \frac{-16\alpha^2 M^4}{3\eta^2(2-\eta^2)(\Lambda^2-M^2\alpha^2)^2} + \frac{2M^4}{(\Lambda^2-M^2\eta^2)^2} + \frac{2M^4}{(2-\eta^2)(\Lambda^2-M^2)^2} \\
& + \frac{M^2}{\Lambda^2-M^2\alpha^2}\left[\frac{-4(2-\eta^2)}{3\eta^4} + \frac{2}{3(2-\eta^2)} - \frac{2\eta^2(4-\eta^2)}{3(2-\eta^2)^3}\right] \\
& + \frac{4(2-\eta^2)M^2}{3\eta^4(\Lambda^2-M^2\eta^2)} - \frac{4(2-4\eta^2+\eta^4)M^2}{3(2-\eta^2)^3(\Lambda^2-M^2)} + \frac{2M^6\alpha\eta^2(4-\eta^2)}{3(\Lambda^2-M^2\alpha^2)^3}\tan^{-1}\frac{2\alpha}{\eta^2} \\
& + \left[-\frac{M^6\alpha^2\eta^4(4-\eta^2)}{3(\Lambda^2-M^2\alpha^2)^3} + \frac{M^4\eta^2(4-\eta^2)(2-\eta^2)}{3(\Lambda^2-M^2\alpha^2)^2} + \frac{8M^2}{3\eta^2(\Lambda^2-M^2\alpha^2)}\right. \\
& \left. - \frac{2M^4\eta^2}{(\Lambda^2-M^2\eta^2)^2} - \frac{8M^2}{3\eta^2(\Lambda^2-M^2\eta^2)}\right]\frac{M^2}{\Lambda\sqrt{\varepsilon_\eta(M^2\eta^2-\Lambda^2)}}\cos^{-1}_{\varepsilon_\eta}\frac{\Lambda}{M\eta} \\
& + \left[-\frac{M^6\alpha^2\eta^6(4-\eta^2)}{3(\Lambda^2-M^2\alpha^2)^3} - \frac{M^4\eta^2(4-\eta^2)(2-4\eta^2+\eta^4)}{3(2-\eta^2)(\Lambda^2-M^2\alpha^2)^2} + \frac{16M^2}{3(2-\eta^2)^3(\Lambda^2-M^2\alpha^2)}\right. \\
& \left. - \frac{2M^4}{(2-\eta^2)(\Lambda^2-M^2)^2} - \frac{16M^2}{3(2-\eta^2)^3(\Lambda^2-M^2)}\right]\frac{M^2}{\Lambda\sqrt{\varepsilon(M^2-\Lambda^2)}}\cos^{-1}_{\varepsilon}\frac{\Lambda}{M}\Big\}
\end{aligned}} \tag{42}$$

Comme dans le chapitre précédent :

$$\eta = \frac{\mu}{M} \quad \text{et} \quad \alpha^2 = \eta^2 - \frac{\eta^4}{4}.$$

Nous avons aussi utilisé la notation suivante :

si : $M^2\eta^2 > \Lambda^2$, $\varepsilon_\eta = +1$ et $\cos^{-1}_{\varepsilon_\eta}\frac{\Lambda}{M\eta} \equiv \cos^{-1}\frac{\Lambda}{M\eta}$

si : $M^2\eta^2 < \Lambda^2$, $\varepsilon_\eta = -1$ et $\cos^{-1}_{\varepsilon_\eta}\frac{\Lambda}{M\eta} \equiv \cosh^{-1}\frac{\Lambda}{M\eta}$

et de même :

si : $M^2 > \Lambda^2$, $\varepsilon = +1$ et $\cos^{-1}_{\varepsilon}\frac{\Lambda}{M} \equiv \cos^{-1}\frac{\Lambda}{M}$

si : $M^2 < \Lambda^2$, $\varepsilon = -1$ et $\cos^{-1}_{\varepsilon}\frac{\Lambda}{M} \equiv \cosh^{-1}\frac{\Lambda}{M}$.

Nous avons vérifié qu'il n'y a pas de singularités pour $\Lambda = M$, $M\alpha$, $M\eta$.

Interprétation donnant à la limite le moment magnétique anomal du cas local. — Il semble à première vue que l'introduction du facteur de forme définisse un processus de limite qui redonne pour $\Lambda\infty$ les résultats de la théorie locale. On peut voir en effet que A_1 et A_2 tendent pour $\Lambda\infty$ vers les valeurs (10).

On peut être par conséquent tenté de considérer que (17) et (18) donnent toujours les moments magnétiques anomaux des nucléons, à condition d'y remplacer A_1 et A_2 par leurs nouvelles valeurs.

Les calculs numériques pour différentes valeurs de Λ conduisent

alors à un tableau de résultats et à une courbe analogues à ceux donnés dans le chapitre précédent : tableau III et courbe (III) de la figure 5 (comme précédemment $\eta = 0,15$).

TABLEAU III

Λ/M	0	0,10	α	η	0,20	0,25	0,50	$\frac{2}{3}$	1	2	5	10	∞
χ_N	0	0,013	0,028	0,030	0,051	0,073	0,182	0,257	$0,36_8$	0,56	0,73	0,78	0,820
χ_P	0	0,007	0,014	0,016	0,023	0,033	0,062	0,083	0,101	$0,11_5$	$0,11_6$	$0,11_3$	0,110
χ_N/χ_P	1,55	1,83	2	~ 2	2,16	2,20	2,93	3,08	3,64	4,84	6,27	6,95	7,43

Et l'on constate que les résultats sont très voisins de ceux obtenus avec coupure. En particulier, l'intersection des courbes (II) et (III) au voisinage du point K_0, $\Lambda = \frac{2}{3} M$ est particulièrement satisfaisante, cette valeur correspondant à la coupure qui a été calculée à l'aide de la différence de masse π_0, $\pi_\pm$ [1].

Toutefois, les termes « ambigus de charge » ne sont pas nuls pour le champ magnétique ; B''_N par exemple tend vers $\frac{-4}{3} M$ à la limite $\Lambda\infty$. Et par suite, notre interprétation viole la conservation de la charge. Ceci ne doit cependant pas nous étonner. En effet, pour faire le calcul, nous avons dû passer dans le repère $\vec{p} = 0$; la covariance a été rompue ; et rien, par conséquent, ne nous oblige à considérer les coefficients de $[\gamma q, \gamma a]$ comme les moments magnétiques anomaux. En réalité, ces derniers seraient donnés par les coefficients de $[\gamma q, \gamma a]$ seulement si le calcul avait été effectué dans un repère $\vec{p} \neq 0$. Le problème est donc le suivant : essayer de déduire ces coefficients de nos résultats relatifs au repère $\vec{p} = 0$.

Essai d'interprétation correcte. — Notre situation est la suivante : nous sommes parti d'éléments de matrice pour lesquels l'invariance relativiste est satisfaite. Nous y avons introduit des facteurs de forme invariants. Si le calcul est fait sans approximation, le résultat final doit donc satisfaire à l'invariance relativiste, c'est-à-dire s'exprimer sous forme covariante. C'est ce résultat covariant que nous allons essayer d'obtenir à partir de notre résultat (non covariant) établi dans le repère $\vec{p} = 0$.

Nous nous bornerons au cas du neutron et supposerons, comme dans tout ce qui précède, que $q^2 = 0$.

Nous pouvons raisonner de la façon suivante :

Au moment où nous avons fait $\vec{p} = 0$, l'élément de matrice total pour le neutron se présentait sous une forme que nous pouvons schématiser par :

$$(43) \qquad \mathrm{M}_{\text{neutron}} = \pi^2 i \frac{\chi}{4\mathrm{M}} \int d^4k \overline{u_2} \left\{ \mathcal{C}[\gamma q, \gamma a] + \gamma_\mu \mathrm{L}^\mu_\nu a^\nu \right\} u_1$$

où $\mathcal{C}$ et L^μ_ν sont des fonctions de k, q et p,

Si nous avions pu continuer le calcul sans faire $\vec{p} = 0$, nous aurions obtenu un résultat final de la forme :

$$(44) \qquad \mathrm{M}_{\text{neutron}} = \pi^2 i \frac{\chi}{4\mathrm{M}} \overline{u_2} \left\{ \mathrm{T}[\gamma q, \gamma a] + \mathrm{U}\gamma a + \frac{\mathrm{V}}{\mathrm{M}^2} \gamma p_1 a p_1 \right\} u_1$$

où T, U, et V dépendraient seulement des masses du neutron et du méson, le terme T venant de l'intégration du terme $\mathcal{C}$ et les deux autres termes de (44) venant de l'intégration du dernier terme de (43).

En effet, γa et $\gamma p_1 a p_1$ sont les seuls invariants, ne donnant pas zéro entre les deux spineurs $\overline{u_2}$ et u_1, qui puissent provenir d'un terme tel que $\gamma_\mu \mathrm{L}^\mu_\nu a^\nu$.

T, U et V sont des constantes car ce sont des fonctions des invariants $p^2 = \mathrm{M}^2$ et $q^2 = 0$.

Remplaçons maintenant dans (44) γp_1 par M et exprimons $a p_1$ à l'aide de γa et $[\gamma q, \gamma a]$ en utilisant (8). Nous en déduisons, que si le calcul s'était fait dans un repère $\vec{p} \neq 0$, $\mathrm{M}_{\text{neutron}}$ aurait eu la forme :

$$(45) \qquad \mathrm{M}_{\text{neutron}} = \pi^2 i \frac{\chi}{4\mathrm{M}} \overline{u_2} \left\{ \mathrm{T}[\gamma q, \gamma a] - \frac{\mathrm{V}}{4\mathrm{M}} [\gamma q, \gamma a] + [\mathrm{U} + \mathrm{V}]\gamma a \right\} u_1$$

où $\mathrm{T} - \frac{\mathrm{V}}{4\mathrm{M}}$ correspond au terme de moment magnétique et $\mathrm{U} + \mathrm{V}$ au terme « ambigu de charge ».

Mais, à partir de (43), nous avons dû faire $\vec{p_1} = 0$ et nous n'avons plus utilisé l'équation de Dirac,

Cela n'a rien changé au résultat final en ce qui concerne le terme en $\mathcal{C}$ déjà mis sous la forme $[\gamma q, \gamma a]$. Mais il n'en est pas de même pour le terme en $\gamma_\mu \mathrm{L}^\mu_\nu a^\nu$; les termes $\mathrm{U}\gamma a$ et $\frac{\mathrm{V}}{\mathrm{M}^2} \gamma p_1 a p_1$, auxquels il doit conduire, s'écrivent en effet si $\vec{p_1} = 0$:

$$\mathrm{U}\gamma a + \mathrm{V}\gamma_0 a^0,$$

c'est-à-dire :

$$(\mathrm{U} + \mathrm{V})\gamma_0 a^0 - \mathrm{U}\vec{\gamma}.\vec{a}.$$

Et le fait d'être passé dans le repère $\vec{p} = 0$, nous a conduit, non pas au résultat covariant (45), mais au résultat non covariant :

$$(46) \quad M_{\text{neutron}} = \pi^2 i \frac{\chi}{4M} \bar{u}_2 \{ T[\gamma q, \gamma a] + (U + V)\gamma_0 a^0 - U\vec{\gamma}.\vec{a} \} u_1.$$

Comparons maintenant ce résultat à celui que nous avons obtenu effectivement et que nous recopions :

$$(38) \quad M_{\text{neutron}} = \pi^2 i \frac{\chi}{4M} \bar{u}_2 \{ -(A_1 + A_2)[\gamma q, \gamma a] - B'_N \gamma_0 a^0 + B''_N \vec{\gamma}.\vec{a} \} u_1$$

où le terme en $[\gamma q, \gamma a]$ vient du terme initial $\mathcal{T}$ et où $B'_N \equiv 0$.

Nous en déduisons les relations :

$$\begin{aligned} T &= -(A_1 + A_2) \\ U + V &= 0 \\ U &= -B''_N, \end{aligned}$$

qui, utilisées dans (45), donnent :

$$(47) \quad M_{\text{neutron}} = \pi^2 i \frac{\chi}{4M} \bar{u}_2 \left\{ \left[-(A_1 + A_2) + \frac{B''_N}{4M} \right] [\gamma q, \gamma a] + 0\, \gamma a \right\} u_1.$$

Ce résultat indique que si le calcul avait été conduit d'une manière covariante, nous n'aurions pas obtenu de terme « ambigu de charge », ce qui est très satisfaisant, et que le terme de moment magnétique n'aurait pas été celui qui redonne à la limite locale le résultat de Luttinger. A ce dernier se serait ajoutée la contribution qui correspond au coefficient de $\vec{\gamma}.\vec{a}$ (utiliser (8)).

Une conclusion analogue aurait été obtenue pour le proton.

A première vue, on ne peut rien objecter à ces conclusions puisque les moments magnétiques anomaux de Luttinger ne coïncident pas avec les valeurs expérimentales (cf. (20) (22) et (23)). Cependant, nous pensons que les vrais moments magnétiques anomaux dus au champ mésique doivent donner à la limite locale le résultat de Luttinger. Et ceci à cause du résultat que l'on obtient, dans le cadre du présent modèle, comme nous allons le voir, pour le moment magnétique anomal de l'électron.

Cas du moment magnétique anomal de l'électron. — Le calcul du moment magnétique anomal de l'électron, dû à la présence du champ électromagnétique quantifié, conduit à un résultat très analogue à celui obtenu pour les nucléons. En effet, si l'on suppose faites les renormalisations de la masse et de la charge (cf. note (2) p. 668), on obtient, toujours après passage dans le repère $\vec{p} = 0$, un terme en $[\gamma q, \gamma a]$, un

terme en $\gamma_0 a^0$ de coefficient nul et un terme en $\vec{\gamma}.\vec{a}$ dont le coefficient reste non nul, même à la limite locale. Or, si l'on calcule le coefficient de $[\gamma q, \gamma a]$ et si l'on néglige l'influence du paramètre de coupure $\Lambda \simeq M$ qui ne peut jouer ici à cause de la petite valeur du rapport $\frac{m}{M}$ (m = masse de l'électron), on constate que ce coefficient donne exactement la valeur $\frac{\alpha}{2\pi}$ qui permet d'expliquer les résultats expérimentaux. Malheureusement, si nous interprétons le coefficient de $[\gamma q, \gamma a]$ comme le seul terme de moment magnétique anomal, nous violons la conservation de la charge. Pour retrouver la conservation de la charge, nous devons faire un raisonnement analogue à celui que nous avons fait pour le neutron (cf. chap. IV, p. 683). Mais alors, le coefficient de $\vec{\gamma}.\vec{a}$ donne une contribution au moment magnétique du même ordre de grandeur que $\frac{\alpha}{2\pi}$ et nous constatons que la théorie est en désaccord avec l'expérience.

Remarque. — Avant d'utiliser la méthode de l'état priviligié pour les nucléons, Luttinger l'avait appliquée au cas de l'électron et avait trouvé pour le moment magnétique anomal au second ordre la valeur $\frac{\text{[illegible]}}{2\pi}$ [28]. Ceci ne peut que renforcer la nécessité pour une bonne théorie de donner, pour les moments magnétiques anomaux d'origine mésique des nucléons, le résultat de Luttinger à la limite locale.

Finalement, nous sommes obligé de conclure qu'en ne redonnant pas pour $\Lambda \infty$ la théorie locale, ce modèle à facteur de forme ne permet pas de calculer correctement le moment magnétique des nucléons. C'est pourquoi nous l'avons abandonné. Une autre raison de le faire est d'ailleurs que Ch. Terreaux et L. O'Raifeartaigh (non publié) ont montré que l'utilisation de la fonction $\delta(p\text{-}q\text{-}k)$, en faisant intervenir les pôles du « facteur de forme », empêche cette théorie d'être convergente à tous les ordres (cf. aussi remarque p. 692).

CHAPITRE V

Théorie non locale de Heitler-Arnous.

Hypothèses de base. — L'introduction à chaque vertex des graphes, du facteur de forme $f(pqk)$ n'était en fait que la première étape de la théorie de Heitler-Arnous. Devant l'échec du modèle précédent, la théorie avait en effet été modifiée et l'espoir d'obtenir un bon résultat dans une

théorie non locale avec facteur de forme était encore permis. C'est dans cet esprit que nous avons utilisé ce nouveau modèle que nous désignerons par la suite sous le nom de théorie de Heitler-Arnous [3] [4].

Le point de départ de cette théorie est l'équation de Schrödinger (3) où l'hamiltonien d'interaction est maintenant l'hamiltonien non local :

$$(48)\quad \left\{\begin{aligned} \mathcal{H}_I(x) = \int d^4x' d^4x'' d^4x''' \Big\{ & G\overline{\Psi}(x')\gamma_5\tau_3\Psi(x'')\varphi_3(x''') \\ & + G\sqrt{2}\,\overline{\Psi}(x')\gamma_5\tau_-\Psi(x'')\varphi(x''') + G\sqrt{2}\,\overline{\Psi}(x')\gamma_5\tau_+\Psi(x'')\varphi(x''') \\ & - e\overline{\Psi}(x')\gamma^\mu\tau_P\Psi(x'')A_\mu(x''') \\ & - ie\left[\frac{\partial\varphi^*(x')}{\partial x'_\mu}\varphi(x'') - \varphi^*(x')\frac{\partial\varphi(x'')}{\partial x''_\mu}\right]A_\mu(x''') \Big\} \end{aligned}\right.$$

$F(x-x', x-x'', x-x''')$.

Nous avons laissé de côté les termes de la théorie locale dépendant de N_μ qui n'interviennent pas à l'ordre où nous nous plaçons. Nous remarquons que cet halmiltonien d'interaction est identique à l'interaction utilisée dans le modèle précédent.

Le facteur de forme $F(x-x', x-x'', x-x''')$ doit être tel que l'hamiltonien d'interaction $\mathcal{H}_I(x)$ possède les propriétés d'hermiticité et d'invariance par C, P et T. Par la suite, nous lui imposerons en plus de couper les impulsions des mésons virtuels.

Partant de l'équation de Schrödinger, on trouve alors pour la matrice S :

$$S = 1 + \sum_n S_n$$

$$S_n = \frac{(-i)^n}{n!}\int d^4x_1 d^4x_2 \ldots d^4x_n P(\mathcal{H}_I(x_1)\ldots\mathcal{H}_I(x_n))$$

où $\mathcal{H}_I(x)$ est l'halmiltonien non local précédent et où l'opérateur chronologique P ordonne, non plus les temps des opérateurs contenus dans les différentes interactions comme dans le modèle précédent, *mais les temps*, x_{1_0}, $x_{2_0}\ldots$ x_{n_0} *eux-mêmes*.

Remarque. — En utilisant les relations (1) et (2), on peut aussi écrire la partie de $\mathcal{H}_I(x)$ relative à l'interaction entre le champ nucléonique et le champ mésique sous la forme :

$$(49)\quad \left\{\begin{aligned} & h_I(x) = \int d^4x' d^4x'' d^4x''' G\overline{\Psi}(x')\gamma_5\sum_i \tau_i\Psi(x'')\varphi_i(x''') \\ & \qquad F(x-x', x-x'', x-x''') \qquad (i = 1, 2, 3). \end{aligned}\right.$$

Sauf dans le cas de l'élément de matrice relatif au courant mésique, l'emploi de cette dernière forme facilite les calculs.

Détermination des éléments de la matrice S de la théorie non locale. — Avec cette nouvelle matrice S, nous avons calculé les éléments de matrice correspondant à ceux de la théorie locale. La méthode de calcul utilisée est valable à un ordre quelconque du calcul de perturbation. Elle diffère notablement de celle donnée par L. O'Raifeartaigh [39].

Pour simplifier, nous l'exposerons sur l'exemple de la self-énergie mésique du nucléon (graphe ——).

L'élément de la matrice S qui intervient alors est le terme du second ordre :

$$S_2 = \frac{(-i)^2}{2\,!} \int d^4x_1 \int d^4x_2 P(h_I(x_1)h_I(x_2))$$

où $h_I(x)$ est donnée par (49).

Passons directement dans l'espace des impulsions en utilisant :

$$\Psi(x) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int d^4p e^{-ipx}\Psi(p)$$
$$\varphi_i(x) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int d^4k e^{-ikx}\varphi_i(k)$$

et :

$$F(x-x', x-x'', x-x''') = \frac{1}{(2\pi)^{12}} \int e^{i[p(x-x')-q(x-x'')-r(x-x''')]} f(pqk) d^4p d^4q d^4k,$$

$\Psi(p)$, $\varphi_i(k)$ et $f(pqk)$ sont donc les transformées de Fourier respectives des opérateurs $\Psi(x)$, $\varphi_i(x)$ et du facteur de forme $F(x-x', x-x'', x-x''')$.

Après avoir effectué les intégrations et utilisé les propriétés de la fonction δ, nous obtenons :

$$\int h_I(x) d^4x = G \frac{1}{(2\pi)^3} \int dt d^4p d^4q d^4k \overline{\Psi}(p)\gamma_5 \sum_i \tau_i \Psi(q)\varphi_i(k) f(pqk) e^{i(p_0-q_0-k_0)t} \delta(\vec{p}-\vec{q}-\vec{k}).$$

Par suite :

$$S_2 = \frac{(-i)^2}{2\,!} \frac{G^2}{(2\pi)^6} \int dt dt' d^4p d^4q d^4k d^4p' d^4q' d^4k' f(pqk) f(p'q'k') \overline{\Psi}(p)\gamma_5 \sum_i \tau_i \Psi(q)\varphi_i(k) \overline{\Psi}(p')\gamma_5 \sum_j \tau_j \Psi(q')\varphi_j(k') \delta(\vec{p}-\vec{q}-\vec{k})\delta(\vec{p'}-\vec{q'}-\vec{k'})$$
$$\begin{cases} t > t' & e^{it(p_0-q_0-k_0)} e^{it'\left(p'_0-q'_0-k'_0\right)} \\ t < t' & e^{it'(p_0-q_0-k_0)} e^{it\left(p'_0-q'_0-k'_0\right)} \end{cases}$$

où la séparation en deux cas suivant que t est antérieur ou postérieur à t' est due à l'opérateur chronologique P.

Utilisons maintenant les développements bien connus :

$$(50)\quad \begin{cases} \Psi(p) = \sqrt{2\pi}\sqrt{\frac{M}{E_p}}\sum_{r=1}^{2}\{ b_r(\vec{p})u^r(\vec{p})\delta(p_0 - E_p) \\ \qquad\qquad + d_r^+(-\vec{p})v^r(-\vec{p})\delta(p_0 + E_p)\} \\ \overline{\Psi(p)} = \sqrt{2\pi}\sqrt{\frac{M}{E_p}}\sum_{r=1}^{2}\{ b_r^+(\vec{p})\overline{u^r(\vec{p})}\delta(p_0 - E_p) \\ \qquad\qquad + d_r(-\vec{p})\overline{v^r(-\vec{p})}\delta(p_0 + E_p)\} \end{cases}$$

où $u^r(\vec{p})$ et $v^r(-\vec{p})$ représentent les spineurs de Dirac correspondant respectivement au nucléon libre d'impulsion $\vec{p}$ dans l'état de polarisation r, et à l'antinucléon libre d'impulsion $-\vec{p}$ dans l'état de polarisation r. Comme plus haut :

$$E_p = \sqrt{\vec{p}^2 + M^2}.$$

$b_r^+(\vec{p})$, $d_r^+(-\vec{p})$ et $b_r(\vec{p})$, $d_r(-\vec{p})$ sont les opérateurs de création et d'annihilation correspondants qui vérifient les relations d'anticommutation :

$$(51)\quad \begin{cases} \{ b_r(\vec{p}), b_{r'}^+(\vec{p'}) \} = \delta_{rr'}\delta(\vec{p} - \vec{p'}) \\ \{ d_r^+(\vec{p}), d_{r'}(\vec{p'}) \} = \delta_{rr'}\delta(\vec{p} - \vec{p'}) \\ \{ b_r(\vec{p}), b_{r'}(\vec{p'}) \} = \{ b_r^+(\vec{p}), b_{r'}^+(\vec{p'}) \} = 0 \\ \{ d_r(\vec{p}), d_{r'}(\vec{p'}) \} = \{ d_r^+(\vec{p}), d_{r'}^+(\vec{p'}) \} = 0 \end{cases}$$

Le développement pour le champ mésique est :

$$(52)\quad \varphi_i(k) = \sqrt{\frac{2\pi}{2\omega_k}}\{ a_i(\vec{k})\delta(k_0 - \omega_k) + a_i^+(-\vec{k})\delta(k_0 + \omega_k) \}$$

où :

$$\omega_k = \sqrt{\vec{k}^2 + \mu^2}$$

et où les opérateurs de création et d'annihilation $a_i^+(\vec{k})$ et $a_i(\vec{k})$ satisfont aux relations de commutation :

$$(53)\quad \begin{cases} [a_i(\vec{k}), a_j^+(\vec{k'})] = \delta_{ij}\delta(\vec{k} - \vec{k'}) \\ [a_i(\vec{k}), a_j(\vec{k'})] = [a_i^+(\vec{k}), a_j^+(\vec{k'})] = 0. \end{cases}$$

Tenons compte aussi du fait que la particule incidente est un nucléon libre d'impulsion $\vec{p}_1$ et la particule sortante un nucléon libre (dans le

même état de charge) d'impulsion $\vec{p_2}$, leurs états de polarisation respectifs étant s_1 et s_2 (cf. fig. 7). Nous obtenons :



Fig. 7.

$$
(54)\quad \begin{cases}
S_2 = \frac{(-i)^2}{2!}\frac{G^2}{(2\pi)^3}\int dt dt' \frac{d^4q}{2E_q}\frac{d^4k}{2\omega_k}\overline{u^{s_2}(\vec{p_2})}\gamma_5\cdots\gamma_5\sum_i \tau_i^2 u^{s_1}(\vec{p_1}) \\
\text{où :} \\
\cdots = \frac{2M^2}{\sqrt{E_1E_2}}\Big\{\sum_r u^r(\vec{q})\overline{u^r(\vec{q})}\delta(q_0-E_q)\delta(k_0-\omega)\delta(\vec{p_2}-\vec{k}-\vec{q})\delta(\vec{q}-\vec{p_1}+\vec{k}) \\
\quad \begin{cases} t > t' & e^{it(p_{20}-k_0-q_0)}e^{it'(q_0-p_{10}+k_0)} \\ t < t' & e^{it'(p_{20}-k_0-q_0)}e^{it(q_0-p_{10}+k_0)} \end{cases} \\
\quad f(p_2qk)f(qp_1-k) \\
-\sum_r v^r(-\vec{q})\overline{v^r(-\vec{q})}\delta(q_0+E_q)\delta(k_0-\omega)\delta(\vec{q}-\vec{k}-\vec{p_1})\delta(\vec{p_2}-\vec{q}+\vec{k}) \\
\quad \begin{cases} t > t' & e^{it(q_0-p_{10}-k_0)}e^{it'(p_{20}+k_0-q_0)} \\ t < t' & e^{it'(q_0-p_{10}-k_0)}e^{it(p_{20}+k_0-q_0)} \end{cases} \\
\quad f(qp_1k)f(p_2q-k)\Big\}
\end{cases}
$$

Le signe (—) devant $\Sigma v\bar{v}$ est dû au fait qu'à la partie diagonale de S_2 pour un nucléon d'impulsion $\vec{p}$, nous devons soustraire sa valeur moyenne pour le vide.

Supprimons les sommations $\Sigma u\bar{u}$ et $\Sigma v\bar{v}$ en utilisant les fonctions signes :

$$
\sum_r u^r(\vec{q})\overline{u^r(\vec{q})} = \frac{\gamma q + M}{2M} \quad \text{et} \quad -\sum_r v^r(-\vec{q})\overline{v^r(-\vec{q})} = \frac{\gamma q + M}{2M};
$$

puis, dans les termes de la seconde partie de l'accolade de (54), faisons le changement de variable $k \rightarrow -k$. Nous obtenons :

$$\dots = \frac{M}{\sqrt{E_1E_2}}(\gamma q + M)\delta(\vec{p_2} - \vec{q} - \vec{k})\delta(\vec{q} - \vec{p_1} + \vec{k})f(p_2qk)f(qp_1 - k)$$

$$\Big\{\delta(q_0 - E_q)\delta(k_0 - \omega)\begin{cases} t > t' & e^{it(p_{20}-q_0-k_0)}e^{it'(q_0-p_{10}+k_0)} \\ t < t' & e^{it'(p_{20}-q_0-k_0)}e^{it(q_0-p_{10}+k_0)}\end{cases}$$

$$+ \delta(q_0 + E_q)\delta(k_0 + \omega)\begin{cases} t > t' & e^{it(q_0-p_{10}+k_0)}e^{it'(p_{20}-q_0-k_0)} \\ t < t' & e^{it'(q_0-p_{10}+k_0)}e^{it(p_{20}-q_0-k_0)}\end{cases}\Big\}.$$

Groupons enfin nos termes un peu différemment ; il vient :

(55)
$$\begin{cases} S_2 = \frac{(-i)^2}{2!}\Gamma\int dtdt'\frac{d^4q}{2E_q}\frac{d^4k}{2\omega_k}\overline{u^{s_2}(\vec{p_2})}\gamma_5(\gamma q + M)\gamma_5\sum_i \tau_i^2 u^{s_1}(\vec{p_1}) \\ \qquad \delta(\vec{p_2} - \vec{q} - \vec{k})\delta(\vec{q} - \vec{p_1} + \vec{k})f(p_2qk)f(qp_1 - k) \\ \Big\{e^{it(p_{20}-q_0-k_0)}e^{it'(q_0-p_{10}+k_0)}\begin{cases} t > t' & \delta(q_0 - E_q)\delta(k_0 - \omega_k) \\ t < t' & \delta(q_0 + E_q)\delta(k_0 + \omega_k)\end{cases} \\ + e^{it'(p_{20}-q_0-k_0)}e^{it(q_0-p_{10}+k_0)}\begin{cases} t > t' & \delta(q_0 + E_q)\delta(k_0 + \omega_k) \\ t < t' & \delta(q_0 - E_q)\delta(k_0 - \omega_k)\end{cases}\Big\}\end{cases}$$

où nous avons posé :

$$\Gamma = \frac{G^2}{(2\pi)^3}\frac{M}{\sqrt{E_1E_2}}.$$

Pour continuer, nous allons distinguer deux cas :

a) Considérons d'abord le cas limite correspondant à une interaction locale :

$$f(pqk) = 1.$$

Utilisons le fait que si l'on attribue à M et μ une petite partie imaginaire $-i\varepsilon$, l'intégration dans le plan complexe permet d'écrire (cf. fig. 8).

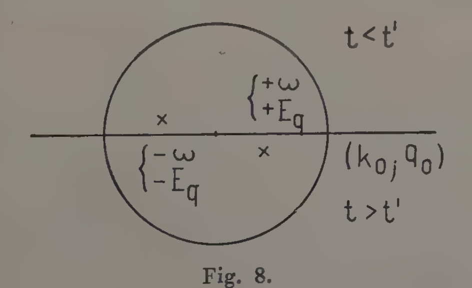


Fig. 8.

(56) $$\int d^4k\frac{e^{ik_0(t'-t)}}{(k_0-\omega_k)(k_0+\omega_k)} = -2\pi i\int\frac{d^4k}{2\omega_k}e^{ik_0(t'-t)}\begin{cases}\delta(k_0+\omega_k) & \text{si} \quad t' > t \\ \delta(k_0-\omega_k) & \text{si} \quad t > t'\end{cases}$$

et :

(57) $$\int d^4q\frac{e^{iq_0(t'-t)}}{(q_0-E_q)(q_0+E_q)} = -2\pi i\int\frac{d^4q}{2E_q}e^{iq_0(t'-t)}\begin{cases}\delta(q_0+E_q) & \text{si} \quad t' > t \\ \delta(q_0-E_q) & \text{si} \quad t > t'\end{cases}$$

(55) devient alors :

$$S_2 = \frac{(-i)^2}{2!} \Gamma \frac{2}{(2\pi i)^2} \int dt dt' d^4q d^4k \overline{u^{s_2}(\vec{p}_2)} \gamma_5 \frac{\gamma q + M}{q_0^2 - E_q^2} \gamma_5 \sum_i \tau_i^2 u^{s_1}(\vec{p}_1)$$

$$\delta(\vec{p}_2 - \vec{q} - \vec{k}) \delta(\vec{q} - \vec{p}_1 + \vec{k}) \frac{1}{k_0^2 - \omega_k^2} e^{it(p_{20} - q_0 - k_0)} e^{it'(q_0 - p_{10} + k_0)},$$

soit, après intégration sur t et t' et utilisation des définitions de E_q et ω_k :

$$(58) \begin{cases} S_2 = \Gamma \int d^4q d^4k \overline{u^{s_2}(\vec{p}_2)} \gamma_5 \frac{1}{\gamma q - M} \gamma_5 \sum_i \tau_i^2 u^{s_1}(\vec{p}_1) \\ \qquad \delta(p_2 - q - k) \delta(q - p_1 + k) \frac{1}{k^2 - \mu^2}, \end{cases}$$

c'est-à-dire exactement ce que nous aurait donné l'utilisation des règles de Feynman, si l'on tient compte du fait que $\sum_i \tau_i^2 = 3$ d'après (1).

Remarque. — Reprenons le résultat (55) et revenons au cas où l'on a un facteur de forme mais supposons que l'on ignore le fait que les facteurs de forme $f(p_2 q k)$ $f(q p_1 - k)$ peuvent avoir des pôles (ou des singularités essentielles) en q_0 ou k_0. On peut encore utiliser (56) et (57) ; il n'y a rien de changé par rapport au cas local dans le déroulement du calcul et l'on obtient finalement :

$$(59) \begin{cases} S_2' = \Gamma \int d^4q d^4k \overline{u^{s_2}(\vec{p}_2)} \gamma_5 \frac{1}{\gamma q - M} \gamma_5 \sum_i \tau_i^2 \overline{u^{s_1}(\vec{p}_1)} \frac{1}{k^2 - \mu^2} \\ \qquad f(p_2 q k) f(q p_1 - k) \delta(p_2 - q - k) \delta(q - p_1 + k), \end{cases}$$

c'est-à-dire ce que nous auraient donné les règles de Feynman, plus l'introduction d'un facteur de forme à chaque vertex. Nous retombons ainsi sur la matrice S du modèle précédent (cf. chap. IV).

b) Tenons compte maintenant du fait que le facteur de forme a des pôles. On n'a pas le droit d'utiliser brutalement les relations (56) et (57).

De plus, même en l'absence de pôles ou singularités essentielles, ces relations ne peuvent pas toujours être utilisées pour des raisons de convergence ; la relation :

$$\int d^4k \frac{e^{ik_0(t'-t)}}{(k_0 - \omega)(k_0 + \omega)} \Phi(k_0) = -2\pi i \int \frac{d^4k}{2\omega} e^{ik_0(t'-t)} \Phi(k_0) \begin{cases} \delta(k_0 + \omega) & \text{si } t' > t \\ \delta(k_0 - \omega) & \text{si } t > t' \end{cases}$$

où $\Phi(k_0)$ est une fonction de k_0 sans pôles ni singularités, n'est en effet exacte que si l'intégrale $\int dk_0$ du premier membre s'annule sur le grand cercle.

Revenons donc à (55) que nous écrivons sous la forme :

$$S_2'' = \frac{(-i)^2}{2!}\Gamma(2)\int dt dt' \frac{d^4q}{2E_q}\frac{d^4k}{2\omega_k}\overline{u^{s_2}(\vec{p}_2)}\gamma_5 \cdots \gamma_5 \sum_i \tau_i^2 u^{s_1}(\vec{p}_1)$$
$$\delta(\vec{p}_2 - \vec{q} - \vec{k})\delta(\vec{q} - \vec{p}_1 + \vec{k})$$
$$e^{it(p_{20}-q_0-k_0)}e^{it'(q_0-p_{10}+k_0)}\begin{cases} t > t' & \delta(q_0 - E_q)\delta(k_0 - \omega_k) \\ t' > t & \delta(q_0 + E_q)\delta(k_0 + \omega_k)\end{cases}$$

où :

$$\cdots = (\gamma_0 . q^0 - \vec{\gamma}.\vec{q} + M) f(p_2 ; q_0, \vec{q} ; k_0, \vec{k}) f(q_0, \vec{q} ; p_1 ; -k_0, -\vec{k})$$
$$= \Phi(k_0, q_0).$$

Remplaçons d'abord (56) par :

$$(60)\quad \left\{ \begin{aligned} & -2\pi i \int \frac{d^4k}{2\omega} e^{ik_0(t'-t)}\Phi(k_0, q_0)\begin{cases}\delta(k_0+\omega) & t' > t \\ \delta(k_0 - \omega) & t < t'\end{cases} \\ & \qquad = \int d^4k \frac{e^{ik_0(t'-t)}}{(k_0-\omega)(k_0+\omega)}\overline{\Phi}(k_0, q_0) \end{aligned}\right.$$

où :

$$\overline{\Phi}(k_0, q_0) = \Phi(\omega, q_0)\frac{\omega + k_0}{2\omega} + \Phi(-\omega, q_0)\frac{\omega - k_0}{2\omega},$$

et transformons S_2'' à l'aide de (60). Nous obtenons :

$$S_2'' = \frac{(-i)^2}{2!}\frac{2\Gamma}{(-2\pi i)}\int dt dt' \frac{d^4q}{2E_q}\frac{d^4k}{k_0^2 - \omega^2}\overline{u^{s_2}(\vec{p}_2)}\gamma_5\overline{\Phi}(k_0, q_0)\gamma_5\sum_i \tau_i^2$$
$$u^{s_1}(\vec{p}_1)\delta(\vec{p}_2 - \vec{q} - \vec{k})\delta(\vec{q} - \vec{p}_1 + \vec{k})$$
$$e^{it(p_{20}-q_0-k_0)}e^{it'(q_0-p_{10}+k_0)}\begin{cases} t > t' & \delta(q_0 - E_q) \\ t < t' & \delta(q_0 + E_q)\end{cases}$$

où nous avons écrit : $\omega_k = \omega$.

(57) s'écrit de même :

$$(61)\quad \left\{ \begin{aligned} & -2\pi i \int \frac{d^4q}{2E_q} e^{iq_0(t'-t)}\overline{\Phi}(k_0, q_0)\begin{cases}\delta(q_0+E_q) & t' > t \\ \delta(q_0 - E_q) & t > t'\end{cases} \\ & \qquad = \int d^4q \frac{e^{iq_0(t'-t)}}{(q_0-E_q)(q_0+E_q)}\overline{\overline{\Phi}}(k_0, q_0) \end{aligned}\right.$$

où :

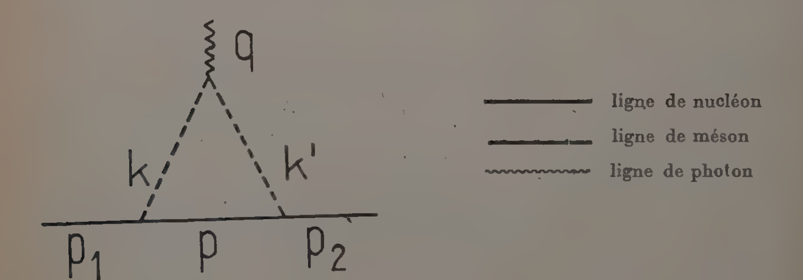
$$\overline{\overline{\Phi}}(k_0, q_0) = \Phi(\omega, E_q)\frac{\omega + k_0}{2\omega}\frac{E_q + q_0}{2E_q} + \Phi(\omega, -E_q)\frac{\omega + k_0}{2\omega}\frac{E_q - q_0}{2E_q}$$
$$+ \Phi(-\omega, E_q)\frac{\omega - k_0}{2\omega}\frac{E_q + q_0}{2E_q} + \Phi(-\omega, -E_q)\frac{\omega - k_0}{2\omega}\frac{E_q - q_0}{2E_q}$$

Finalement, nous obtenons pour l'élément de matrice cherché :

$$(62)\quad \begin{cases} S_2'' = \Gamma \int d^4q d^4k u^{s_2}(\overrightarrow{p_2})\gamma_5 \overline{\overline{\Phi}}(k_0, q_0)\gamma_5 \sum_i \tau_i^2 u^{s_1}(\overrightarrow{p_1}) \\ \qquad \dfrac{1}{\left(q_0^2 - E_q^2\right)\left(k_0^2 - \omega^2\right)} \delta(p_1 - q - k)\delta(q - p_2 + k). \end{cases}$$

Application au calcul du moment magnétique. — Pour simplifier l'exposé, nous traiterons encore exclusivement du cas du neutron, pour lequel seuls interviennent les éléments de matrice correspondant à M_1 et M_2.

Nous obtenons pour la contribution du courant mésique (cf. fig. 9) :



$$M_1 = \frac{\chi}{2} \int d^4k d^4k' d^4p u_{s_2}(\overrightarrow{p_2})\gamma_5 \overline{\overline{\Phi}}(p_0 k_0 k_0')\gamma_5 u_{s_1}(\overrightarrow{p_1})$$
$$\frac{1}{[p^2 - M^2][k^2 - \mu^2][k'^2 - \mu^2]} \delta(p - p_1 + k)\delta(k + q - k')\delta(p_2 - p - k')$$

où :

$$\begin{aligned} \overline{\overline{\Phi}}(p_0 k_0 k_0') = {} & \Phi\quad (E_p \omega\omega') \quad \frac{E_p + p_0}{2E_p}\,\frac{\omega + k_0}{2\omega}\,\frac{\omega' + k_0'}{2\omega'} \\ & + \Phi\quad (E_p \omega - \omega') \quad \frac{E_p + p_0}{2E_p}\,\frac{\omega + k_0}{2\omega}\,\frac{\omega' - k_0'}{2\omega'} \\ & + \Phi\quad (E_p - \omega\omega') \quad \frac{E_p + p_0}{2E_p}\,\frac{\omega - k_0}{2\omega}\,\frac{\omega' + k_0'}{2\omega'} \\ & + \Phi\quad (E_p - \omega - \omega') \quad \frac{E_p + p_0}{2E_p}\,\frac{\omega - k_0}{2\omega}\,\frac{\omega' - k_0'}{\omega'} \\ & + \Phi(-E_p \omega\omega') \quad \frac{E_p - p_0}{2E_p}\,\frac{\omega + k_0}{2\omega}\,\frac{\omega' + k_0'}{2\omega'} \\ & + \Phi(-E_p \omega - \omega') \quad \frac{E_p - p_0}{2E_p}\,\frac{\omega + k_0}{2\omega}\,\frac{\omega' - k_0'}{2\omega'} \end{aligned}$$

$$+ \Phi(-E_p - \omega\omega') \quad \frac{E_p - p_0}{2E_p} \frac{\omega - k_0}{2\omega} \frac{\omega' + k_0'}{2\omega'}$$

$$+ \Phi(-E_p - \omega - \omega') \frac{E_p - p_0}{2E_p} \frac{\omega - k_0}{2\omega} \frac{\omega' - k_0'}{2\omega'}$$

et :

$$\Phi(p_0 k_0 k_0') = (k + k')_\mu a^\mu [\gamma p + M] f(pp_1 - k) f(kqk') f(p_2 pk'),$$

et une expression analogue pour la contribution M_2 du courant nucléonique.

Arrivé à ce stade, nous allons particulariser notre facteur de forme et lui imposer, non seulement de vérifier les propriétés d'invariance déjà citées et de couper dans l'espace des impulsions, mais encore d'être le plus simple possible.

Pour cela, nous supposons d'abord que F a la forme :

(61) $$F(x - x', x - x'', x - x''') = G(x - x', x - x'')\delta(x - x''');$$

nous posons :

$$G(x - x', x - x'') = \frac{1}{(2\pi)^8} \int \rho(pq) e^{i[p(x-x') - q(x-x'')]} d^4p d^4q$$

et prenons pour $\rho(pq)$ une fonction de l'invariant déjà utilisé dans le modèle précédent :

(64) $$Q = -p^2q^2 + (pq)^2,$$

qui s'annule pour les grandes valeurs de Q (1). L. O'Raifeartaigh a montré qu'un tel facteur de forme assure la convergence à tous les ordres du calcul de perturbation [39].

Enfin, choisissons pour ρ la même fonction (33) que dans le modèle précédent.

La complexité des expressions à intégrer ne nous a pas permis d'effectuer le calcul sans passer dans le repère $\vec{p} = 0$ et ceci au tout début. De plus, en raison de la suppression de la covariance des éléments de matrice de départ, le cas du champ magnétique et celui du champ électrique se sont tout de suite trouvés séparés. A chacun de ces

(1) En fait, pour simplifier les calculs, au lieu de $f(pqk) \equiv \rho(pq)$, nous avons choisi pour les interactions électromagnétiques :

$$f(pqk) = \frac{1}{2}[\rho(pk) + \rho(qk)],$$

qui se réduit pratiquement à 1 pour un champ électromagnétique extérieur statique et lentement variable. Nous avons d'ailleurs vérifié que le choix $\rho(pq)$ aurait conduit à la même limite locale.

cas ne correspondait plus qu'une seule espèce de termes : des termes en $\vec{\gamma}.\vec{a}$ pour le premier et des termes en $\gamma_0 a^0$ pour le second.

Nous ne donnons pas les calculs à cause de leur complexité d'écriture. Le manque de covariance ne nous a pas permis d'utiliser la méthode de la translation de Feynman. Nous avons intégré directement dans le plan complexe $\left(\int dk_0\right)$ puis dans l'espace à trois dimensions $\left(\int d^3k\right)$.

Nous avons trouvé pour l'élément de matrice du neutron :

(65)
$$M_{\text{neutron}} = \pi^2 i \frac{\chi}{4M} \overline{u}_2 \left\{ P\vec{\gamma}.\vec{a} + Q\gamma_0 a^0 \right\} u_1$$

avec :

$$P = 4M(A_1 + A_2) + B''_N$$

où les expressions de A_1, A_2 et B''_N sont données par (39) (40) et (42) et :

$$Q \equiv 0.$$

Comparaison du résultat à celui du modèle précédent. — Ce résultat (65) est identique à celui obtenu dans le précédent modèle. En effet, nous avions obtenu :

$$(38) \quad M_{\text{neutron}} = \pi^2 i \frac{\chi}{4M} \overline{u}_2 \left\{ -(A_1 + A_2)[\gamma q, \gamma a] - B'_N \gamma_0 a^0 + B''_N \vec{\gamma}.\vec{a} \right\} u_1$$

(où $B'_N \equiv 0$).

Or, nous savons que le terme $[\gamma q, \gamma a]$ contient un terme en $\gamma_0 a^0$ et un terme en $\vec{\gamma}.\vec{a}$. Pour les expliciter, utilisons (8) en y faisant $\vec{p}_1 = 0$ (donc $p_{10} = M$). (38) devient alors :

$$(38') \quad \begin{cases} M_{\text{neutron}} = \pi^2 i \frac{\chi}{4M} \overline{u}_2 \left\{ -\gamma_0 a^0 [4M(A_1 + A_2) + B'_N] \right. \\ \qquad \left. + \vec{\gamma}.\vec{a}[4M(A_1 + A_2) + B''_N] + 4a_0 M(A_1 + A_2) \right\} u_1. \end{cases}$$

Dans le cas d'un champ magnétique, le seul terme non nul correspond bien à celui trouvé plus haut (65).

Dans le cas d'un champ électrique, par contre, il semblerait que, pour qu'il y ait accord, le coefficient de $\gamma_0 a^0$ doive être identiquement nul et qu'il ne doive pas y avoir de terme supplémentaire en a_0 (sans matrice γ_0). Cette contradiction n'est cependant qu'apparente. Revenons en effet à l'origine des termes du modèle précédent. Le terme

en $[\gamma q, \gamma a]$ provient en réalité d'un terme en $\gamma p_1 a p_1$ que nous avons transformé en utilisant l'équation de Dirac et la relation (8).

$$(66) \qquad \gamma p_1 a p_1 \rightarrow M a p_1 \rightarrow M^2 \gamma a - \frac{M}{4}[\gamma q, \gamma a].$$

Si nous n'avions pas fait cette transformation, à la place de (38) nous aurions obtenu :

$$(38'') \left\{ \begin{aligned} M_{\text{neutron}} = \pi^2 i \frac{\chi}{4M} \bar{u}_2 \Big\{ & - \gamma_0 a^0 [4M(A_1 + A_2) + B'_N] \\ & + \vec{\gamma} \cdot \vec{a} [4M(A_1 + A_2) + B''_N] + \underline{4 \frac{A_1 + A_2}{M} \gamma p_1 a p_1} \Big\}; \end{aligned} \right.$$

nous avons souligné le dernier terme, car il est incorrect de l'introduire tel quel dans le résultat, celui-ci étant relatif à $\vec{p}_1 = 0$. Nous devons en réalité l'écrire :

$$4M(A_1 + A_2)\gamma_0 a^0.$$

Nous retrouvons bien alors le résultat (65) $[B'_N \equiv 0]$, obtenu dans le présent modèle.

Il y a donc coïncidence entre les résultats obtenus pour $\vec{p} = 0$ dans la théorie de Heitler-Arnous et dans le modèle à facteur de forme précédent.

Conclusions. — Comment devons-nous maintenant interpréter notre nouveau résultat ? Evidemment, notre calcul suppose que les corrections radiatives sont données par les éléments de la matrice S. Or, s'il en est ainsi, nous devons conclure que le moment magnétique anomal du neutron est donné par P (cf. (65)) comme dans le modèle précédent et que, par suite, il contient, en plus de $(A_1 + A_2)$ qui correspond au résultat de Luttinger, une partie supplémentaire $\frac{B''_N}{4M}$ qui provient des termes « ambigus de charge » et qui à la limite locale est du même ordre de grandeur que le terme précédent [1].

Si nous reprenions le même calcul pour l'électron, nous tomberions donc sur un résultat qui serait en désaccord avec l'expérience [2].

(1) Le fait que $Q \equiv 0$ ne signifie pas que le moment magnétique anomal serait nul dans le cas d'un champ électrique. Un raisonnement analogue à celui que nous avons fait au chapitre IV, montrerait que ce moment magnétique serait le même que pour le cas d'un champ magnétique.

(2) Nous avons aussi calculé, dans le cadre de cette théorie, la sef-énergie du photon comme élément de la matrice S et nous avons constaté qu'elle n'était pas nulle, ce qui entraîne que la matrice S n'est pas invariante de jauge. Ceci a été confirmé par un examen plus approfondi de la théorie [3] [4].

C'est devant ce nouvel échec que W. Heitler, E. Arnous, Y. Takahashy et L. O'Raifeartaigh ont été amenés à reconsidérer la théorie générale de l'interaction non locale et à reformuler les conditions qu'elle doit remplir pour être invariante de Lorentz et de jauge. En montrant que la matrice S n'était ni invariante de Lorentz, ni invariante de jauge et que, par suite, elle ne donnait pas les corrections radiatives, les auteurs précédemment cités ont expliqué qu'elle ne pouvait donner le moment magnétique correct. Nous discuterons ces résultats dans notre conclusion. Mais auparavant nous allons montrer que le calcul « non relativiste » qui permet de ne pas supposer la particule incidente au repos $(\vec{p}_1 = 0)$ vient confirmer que, si dans ce modèle et dans le précédent, nous avions pu calculer danc un repère $\vec{p} \neq 0$, nous n'aurions pas trouvé de termes « ambigus de charge » et nous aurions obtenu le moment magnétique anomal incorrect.

Calcul non relativiste. — Examinons donc ce que nous obtenons en théorie de Heitler-Arnous, dans le cas non relativiste où $\vec{p}_1$ est petit mais non nul.

L'élément de matrice représentant la contribution du courant mésique s'écrit, dans le cas du neutron, sous la forme condensée suivante :

$$M_1 = \frac{\chi}{2} \int d^4k d^4p d^4k' (\bar{u}_2 \gamma^5 \ldots \gamma^5 u_1) \frac{1}{[p^2 - M^2][k^2 - \mu^2][k'^2 - \mu^2]} \delta(p_1 - k - p)\delta(k + q - k')\delta(p + k' - p_2)$$

où :

$$\ldots = \sum_{\varepsilon=\pm 1} \sum_{\varepsilon'=\pm 1} \sum_{\varepsilon_p=\pm 1} \Theta(\varepsilon_p E_p, \varepsilon\omega, \varepsilon'\omega') \frac{\varepsilon_p E_p + p_0}{2\varepsilon_p E_p} \frac{\varepsilon\omega + k_0}{2\varepsilon\omega} \frac{\varepsilon'\omega' + k'_0}{2\varepsilon'\omega'} [\gamma_0 \varepsilon_p E_p - \vec{\gamma}.\vec{p} + M][(\varepsilon\omega + \varepsilon'\omega')a_0 - (\vec{k} + \vec{k}').\vec{a}],$$

avec :

$$E_p = \sqrt{\vec{p}^2 + M^2}$$
$$\omega = \sqrt{\vec{k}^2 + \mu^2}$$
$$\omega' = \sqrt{\vec{k}'^2 + \mu^2}$$

$\Theta(\varepsilon_p E_p, \varepsilon\omega, \varepsilon'\omega')$ est défini par :

$$\Theta(p_0, k_0, k'_0) = \rho(p_1 p)\rho(p_2 p)\rho(kk')$$

où $\rho(pq)$ est la fonction déjà définie page 678, que nous écrirons :

$$\rho(pq) = C(-p^2q^2 + (pq)^2).$$

Faisons maintenant l'approximation non relativiste (nous supposerons $\vec{p}_1$ petit mais non nul : $\vec{p}_1^2 = 0$ mais $\vec{p}_1 \neq 0$).

Pour cela, en ce qui concerne les matrices γ situées entre les deux spineurs $\overline{u}_2$ et u_1, après être passé aux fonctions d'onde à deux composantes de Pauli, nous en prenons l'approximation non relativiste (transformation analogue à (24) et (25)). En ce qui concerne les intégrations, nous ne faisons pas la translation de Feynman ; nous effectuons tout de suite l'intégration dans le plan complexe k_0 et avant d'intégrer sur d^3k, nous développons les dénominateurs par rapport à $\frac{|\vec{k}|}{M}$, $\frac{|\vec{p}_1|}{M}$ et $\frac{\mu}{M}$.

Nous obtenons, pour l'élément de matrice M_1, en distinguant le cas du champ magnétique et celui du champ électrique :

$$(67)\quad \left\{\begin{aligned} M_1^{\text{mag.}} = \pi^2 i \frac{\chi}{4M}\frac{1}{\pi}\int d^3k \frac{\vec{k}\cdot\vec{a}}{\omega^3}\overline{v}_2 \Big\{ \Theta(E_p\omega\omega')\Big[\frac{\vec{k}^2}{2M\omega} \\ + \frac{1}{M\omega} i\frac{\vec{\sigma}}{2}\cdot\vec{q}\times\vec{k} + \ldots\Big] + \Theta(-E_p\omega\omega')\Big[-\frac{\omega}{2M}+\ldots\Big] \\ + \Theta(E_p-\omega\omega')\Big[\frac{\vec{k}^2}{2M\omega} + \frac{1}{M\omega} i\frac{\vec{\sigma}}{2}\cdot\vec{q}\times\vec{k}+\ldots\Big] \\ + \Theta(-E_p-\omega\omega')\Big[-1+\frac{\omega}{2M}+\ldots\Big]\Big\} v_1. \end{aligned}\right.$$

$$(68)\quad \left\{\begin{aligned} M_1^{\text{él.}} = \pi^2 i \frac{\chi}{4M}\frac{1}{\pi}\int d^3k \frac{a_0}{\omega^3}\overline{v}_2 \Big\{ \Theta(E_p\omega\omega')\Big[-\frac{\vec{k}^2}{2M} + \frac{\vec{k}^4}{2M^2\omega} \\ - \frac{\vec{k}^2\,\vec{p}_1\cdot\vec{k}}{M^2\omega} + i\frac{\vec{\sigma}}{2}\cdot\vec{q}\times\vec{k}\Big\{\frac{-1}{M} + \frac{\vec{k}^2}{M^2\omega} - 2\frac{\vec{p}_1\cdot\vec{k}}{M^2\omega}\Big\} + \ldots\Big] \\ + \Theta(-E_p\omega\omega')\Big[-\frac{\omega^2}{2M} + \frac{\omega^4}{2M^2\omega} + \ldots\Big] + \ldots\Big\} v_1) \end{aligned}\right.$$ [1].

v_2 et v_1 sont les spineurs de Dirac à deux composantes ; et :

$$(69)\quad \left\{\begin{aligned} \Theta(\varepsilon_p E_p, \varepsilon\omega, \varepsilon'\omega') = C\big(M^2\vec{k}^2 + 2M\vec{p}_1\cdot\vec{k}\{\varepsilon_p E_p - M\}\big) \\ \times C(M^2\vec{k}^2 + 2M\vec{p}_1\cdot\vec{k}\{\varepsilon_p E_p - M\} - 2M\varepsilon_p E_p\vec{k}\cdot\vec{q}) \\ \times C\big(2\{1-\varepsilon\varepsilon'\}\{\vec{k}^2\omega^2 + \vec{k}\cdot\vec{q}(\vec{k}^2+\omega)^2\}\big). \end{aligned}\right.$$

Jusqu'ici nous n'avons pas fait d'autre hypothèse que l'hypothèse non relativiste et nous n'avons pas précisé le choix de la fonction C. Malheureusement, les différents arguments de C n'étant pas des fonctions de $\vec{k}^2$ seul, nous ne pouvons, en intégrant sur les angles, faire directement apparaître les termes de moments magnétiques $\frac{\vec{\sigma}}{2}\cdot\vec{q}\times\vec{a}$ et $\frac{\vec{\sigma}}{2}\cdot\vec{q}\times\vec{p}_1$

[1] Nous n'avons pas écrit les termes en $\vec{k}\cdot\vec{q}$ qui, nous l'avons vérifié, ne joueront aucun rôle par la suite.

(cf. (24) et (25)). C'est pourquoi, pour poursuivre le calcul nous devons faire une approximation supplémentaire.

Choisissons pour C la fonction :

(70) $$C = \exp \frac{-Q}{M^2\Lambda^2} \text{ [1]},$$

qui assure la convergence de M_1 à tout ordre du développement en $\frac{|\vec{k}|}{M}$; et développons les différentes fonctions Θ par rapport à $(\vec{k}^2 ; \vec{p}_1.\vec{k} ; \vec{q}.\vec{k})/\Lambda^2$, conservant dans chacune d'elles l'exponentielle assurant la convergence de l'intégrale.

Après intégration sur les angles, nous avons obtenu :

(71) $$\left\{\begin{aligned} M_1^{\text{mag.}} &= \pi^2 i \frac{\chi}{M} \int \frac{\vec{k}^2 d\,|\vec{k}|}{M\omega^4} \left\{ \frac{2}{3} \vec{k}^2 \vec{\sigma}.\vec{q} \times \vec{a} + \ldots \right\} e^{-2\frac{\vec{k}^2}{\Lambda^2}}. \\ M_1^{\text{él.}} &= \pi^2 i \frac{\chi}{M} \int \frac{\vec{k}^2 d\,|\vec{k}|}{M\omega^3} a_0 \\ &\quad \left\{ -\frac{\vec{k}^2+\omega^2}{2} + \frac{\vec{k}^4+\omega^4}{2M\omega} - \frac{2}{3} \vec{k}^2 \frac{\vec{\sigma}.\vec{q}\times\vec{p}_1}{M\omega} + \ldots \right\} e^{-2\frac{\vec{k}^2}{\Lambda^2}}, \end{aligned}\right.$$

où ... représente à la fois les termes du développement par rapport à $\frac{1}{M}$ et ceux par rapport à $\frac{1}{\Lambda^2}$.

Avec les mêmes approximations, nous avons obtenu pour le courant nucléonique :

(72) $$\left\{\begin{aligned} M_2^{\text{mag.}} &= \pi^2 i \frac{\chi}{M} \int d\,|\vec{k}| \; \{ 0 + \ldots \} \, e^{-2\frac{\vec{k}^2}{\Lambda^2}} \\ M_2^{\text{él.}} &= \pi^2 i \frac{\chi}{M} \int \frac{\vec{k}^2 |\vec{k}|}{M\omega^3} a_0 \left\{ \frac{\vec{k}^2+\omega^2}{2} - \frac{\vec{k}^4+\omega^4}{2M\omega} + \ldots \right\} e^{-2\frac{\vec{k}^2}{\Lambda^2}} \end{aligned}\right.$$

Nous avons donc pour l'élément de matrice total.

(73) $$\boxed{\begin{aligned} M_{\text{neutron}}^{\text{mag.}} &= \pi^2 i \frac{\chi}{M} \int \frac{\vec{k}^2 d\,|\vec{k}|}{M\omega^4} \left\{ \frac{2}{3} \vec{k}^2 \vec{\sigma}.\vec{q} \times \vec{a} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{M^2}, \frac{1}{\Lambda^2}\right) \right\} e^{-2\frac{\vec{k}^2}{\Lambda^2}} \\ M_{\text{neutron}}^{\text{él.}} &= \pi^2 i \frac{\chi}{M} \int \frac{\vec{k}^2 d\,|\vec{k}|}{M^2\omega^4} \left\{ -\frac{2}{3} \vec{k}^2 \vec{\sigma}.\vec{q} \times \vec{p}_1 + \mathcal{O}\left(\frac{1}{M^2}, \frac{1}{\Lambda^2}\right) \right\} e^{-2\frac{\vec{k}^2}{\Lambda^2}} \end{aligned}}$$

Ce résultat est, rappelons-le, valable pour $\vec{p}_1$ petit mais non nul.

[1] Même avec une telle forme pour C qui permet de grouper les trois facteurs de Θ en une seule exponentielle, une translation n'a pu permettre de transformer l'intégrant en une fonction de $\vec{k}^2$.

Si nous avions utilisé le facteur de forme (33), nous aurions fait apparaître dans le résultat, au lieu de l'exponentielle $e^{-2\frac{\vec{k}^2}{\Lambda^2}}$, le facteur $\frac{\Lambda^4}{(\Lambda^2+\vec{k}^2)^2}$, qui aurait assuré la convergence du premier terme du développement, sans cependant assurer celle de tous les autres. Ce remplacement mis à part, le résultat aurait été inchangé (1).

Reportons-nous maintenant à l'expression (47) que nous avons considérée comme donnant le résultat auquel conduisent à la fois la théorie de Heitler-Arnous et le modèle traité dans le chapitre précédent. Le résultat non relativiste (73) que nous venons d'obtenir est, à condition d'y remplacer l'exponentielle par le facteur $\frac{\Lambda^4}{(\Lambda^2+\vec{k}^2)^2}$, exactement ce que l'on obtient en en prenant l'approximation non relativiste, celle-ci étant définie de la façon suivante : on prend l'approximation non relativiste de $[\gamma q, \gamma a]$ (cf. (24) et (25)) et dans les intégrales qui donnent A_1, A_2 et B''_N, on développe sous le signe somme par rapport à $\frac{|\vec{k}|}{M}$ avant d'intégrer sur $|\vec{k}|$.

Il y a donc accord entre notre résultat relativiste et notre résultat non relativiste pour les deux modèles à facteur de forme.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES D'AVENIR

Nous pouvons maintenant résumer l'ensemble de nos résultats. Après avoir précisé au chapitre Ier nos notations et le formalisme général, nous avons repris au chapitre II le calcul du moment magnétique anomal du nucléon en théorie locale afin de préciser les difficultés, dues à la présence des termes ambigus, que rencontre ce calcul. Puis, au chapitre III, nous avons vérifié, sur le cas du moment magnétique, qu'il était nécessaire d'introduire une coupure aux grandes énergies, en constatant que, aussi bien pour la coupure sphérique à quatre dimensions que pour la coupure sphérique à trois dimensions, sa présence améliorait très sensiblement le résultat théorique. Nous y avons fait aussi remarquer que les processus de limite introduits respectivement par ces deux sortes de coupure ne supprimaient pas les termes ambigus.

Nous avons consacré le chapitre IV au calcul du moment magnétique anomal du nucléon à l'aide du modèle de matrice S avec facteur de

(1) A l'ordre du développement où nous nous sommes arrêté, ce résultat est alors identique à celui que donne le calcul non relativiste dans le modèle précédent, pour lequel on ne pouvait utiliser pour le facteur de forme, la fonction (70) à cause de ses singularités.

forme qu'avaient proposé Heitler et Arnous. Pour pouvoir faire le calcul, nous avons dû passer dans le repère particulier où le nucléon initial est au repos ($\vec{p} = 0$). Une interprétation « naïve » de nos résultats attribuait aux moments magnétiques anomaux du neutron et du proton des valeurs très voisines de celles auxquelles conduisaient les coupures du chapitre III, et redonnait, quand le paramètre de coupure Λ tendait vers l'infini, les résultats de la théorie locale. Mais alors, il restait des termes « ambigus de charge » (termes en $\vec{\gamma}\ \vec{a}$) et ces termes violaient la conservation de la charge. C'est pourquoi nous avons réinterprété nos résultats, essayant de retrouver à partir de nos calculs effectués dans le repère $\vec{p} = 0$, ce que nous aurions obtenu dans un repère quelconque $\vec{p} \neq 0$. Nous avons constaté que les « termes ambigus de charge » disparaissaient, que les valeurs obtenues pour les moments magnétiques n'étaient plus les mêmes que dans l'interprétation « naïve », et qu'elles étaient incorrectes parce que le même calcul effectué pour l'électron aurait conduit à un résultat en désaccord avec l'expérience.

Le chapitre V est entièrement consacré au second modèle à interaction non locale proposé par Heitler et Arnous, celui qui part d'un hamiltonien et s'avère être convergent à tous les ordres. Dans une première partie, nous avons établi les règles qui remplacent les règles de Feynman de la théorie locale pour la matrice S. Dans une seconde partie, nous avons utilisé le modèle pour calculer le moment magnétique anomal du nucléon. Nous avons d'abord fait un calcul relativiste, au cours duquel nous avons dû, comme dans le modèle précédent, passer dans le repère $\vec{p} = 0$. Nous avons alors constaté que le résultat, bien que se présentant sous une forme différente, était en fait identique à celui du précédent modèle. Pour terminer, nous avons fait un calcul non relativiste dont les résultats sont venus confirmer l'interprétation que nous avions donnée du résultat relativiste.

En présence de ces résultats, essayons de faire le point de la situation dans laquelle se trouve actuellement la théorie des champs. On a deux possibilités : une théorie à interaction locale et une théorie à interaction non locale. (Cf. tableau schématique suivant).

	Invariance de jauge	Non-invariance de jauge	
Invariance de Lorentz	Théorie locale actuelle.		Théorie divergente
	Théorie non locale future ?		Théorie convergente
Non-invariance de Lorentz	Théorie non locale future ?	Théorie non locale de Heitler-Arnous.	

La théorie à interaction locale « diverge » et conduit pour le moment magnétique à des termes ambigus. Cette théorie prend pour point de départ un lagrangien invariant de Lorentz et invariant de jauge ; et l'on peut montrer que toutes les grandeurs qui ont un sens mathématique bien déterminé possèdent les propriétés d'invariance requises ; mais cette démonstration ne concerne évidemment pas les grandeurs ambiguës, c'est-à-dire les grandeurs dont la valeur dépend de la façon de les calculer. Si l'on veut rendre ces grandeurs univoques, il faut leur imposer directement de vérifier les invariances de Lorentz et de jauge ; et il est remarquable que ceci permette de retrouver les résultats expérimentaux.

La théorie à interaction non locale substitue à ce postulat d'invariance pour les grandeurs ambiguës, un processus de limite défini par un facteur de forme. Le résultat important de la théorie de Heitler-Arnous, c'est que le facteur de forme rende la théorie convergente à tous les ordres et supprime par là même toutes les ambiguïtés, alors que toutes les autres théories non locales « divergent » dans les ordres supérieurs (Moller et Kristensen, Peierls, Pauli, etc...) [11] [32] [37]. Mais ce que nous avons montré au cours de ce travail c'est que le processus de limite qu'elle définit ne conduit pas à la limite $\Lambda \to \infty$ au même résultat que la théorie locale. Il est facile de comprendre aujourd'hui pourquoi. En effet, pour que le processus de limite conduise aux mêmes résultats que ceux que l'on obtient en théorie locale en postulant pour les grandeurs ambiguës, l'invariance de Lorentz et l'invariance de jauge, il faudrait et il suffirait que ce processus de limite soit lui-même invariant de Lorentz et de jauge. Or, un examen poussé de la théorie de Heitler-Arnous a montré, depuis que nos recherches sur le moment magnétique ont été terminées, qu'avec le facteur de forme que nous avons utilisé et peut-être même avec n'importe quel facteur de forme qui soit un « nombre c », la matrice S n'était ni invariante de Lorentz, ni invariante de jauge, et par suite ne donnait pas les corrections radiatives (1), bien que l'équation de Schrödinger et les grandeurs telles que le courant et les champs électromagnétiques le soient. La raison profonde de notre échec est donc aujourd'hui parfaitement claire et seules les perspectives d'avenir présentent un intérêt.

La première chose à faire semble être de préciser s'il suffit, pour obtenir les résultats expérimentaux, d'introduire l'invariance de jauge, ou si l'invariance de Lorentz est également nécessaire. Pour le savoir, une série d'expériences ont été entreprises dans différents laboratoires.

(1) La matrice S donne les sections efficaces, mais celles-ci ne sont pas invariantes. On peut par contre, définir des corrections radiatives Δj au courant, qui elles, sont invariantes de jauge. Le moment $x \times \Delta j$ correspondant doit contenir le moment magnétique anomal. Nous n'en avons pas fait le calcul à cause de sa complexité ; mais il est peu probable qu'il donne le bon moment magnétique, la théorie étant de toute façon incorrecte.

En effet, si l'on prend au sérieux la théorie de Heitler-Arnous, on s'aperçoit que la self-énergie de l'électron (ou du nucléon) dépend de l'impulsion p de la particule et que la loi d'Einstein de variation de la masse avec la vitesse est du type :

$$m = \frac{m_0 + \dfrac{\delta m_0}{\sqrt{1 - bp^2}}}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}$$

de telle sorte que, aux faibles énergies on mesurerait $m_0 + \delta m_0$, c'est-à-dire la masse théorique m_0 plus les corrections radiatives δm_0, et aux grandes énergies on mesurerait m_0. Si l'expérience devait confirmer cette déviation par rapport à la loi d'Einstein, on serait amené à abandonner l'invariance de Lorentz et l'on devrait s'efforcer seulement d'introduire dans la théorie, des éléments nouveaux qui la rendent invariante de jauge.

Il faudrait préciser ensuite comment on pourrait atteindre ce but. La théorie générale montre qu'il suffirait par exemple que la composante temps $j_4(x)$ du courant commute avec les autres composantes $j_\mu(y)$ pour $x_0 = y_0$. Or ceci est difficilement réalisable dans une théorie où les facteurs de forme sont des nombres c. Il est donc probable que l'on devrait considérer une théorie à nombres q, soit que ces nombres q représentent l'influence de champs nouveaux à l'intérieur même de la particule, soit qu'ils représentent des forces de structure d'un type nouveau.

Ainsi l'échec de la théorie avec facteur de forme se trouve compensé de plusieurs façons : premièrement, la théorie a permis de suggérer des expériences nouvelles qui doivent préciser la direction vers laquelle il faut s'orienter et deuxièmement, elle a permis aussi de formuler mathématiquement les conditions que doivent remplir les théories à interaction non locale pour conduire à des résultats en accord avec l'expérience.

(Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Paris).

BIBLIOGRAPHIE

[1] E. ARNOUS et W. HEITLER. — *Nuov. Cim.*, 1955, X **2**, 1282.
[2] E. ARNOUS et W. HEITLER. — *Nuov. Cim.*, 1959, X **11**, 443.
[3] E. ARNOUS, W. HEITLER et Y. TAKAHASHY *(à paraître)*.
[4] E. ARNOUS, W. HEITLER et L. O'RAIFEARTAIGH *(à paraître)*.
[5] F. J. BELINFANTE. — *Phys. Rev.*, 1953, **92**, 994.
[6] J. S. BELL et T. H. SKYRME. — *Proc. Roy. Soc.*, 1957, A **242**, 129.
[7] C. BLOCH. — *Kongl. Dansk. Vid. Selsk.*, 1952, **27**, n° 8.
[8] S. BOROWITZ et W. KOHN. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 818.

[9] K. M. Case. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 1.
[10] G. F. Chew. — *Phys. Rev.*, 1954, **94**, 1748-1755 et articles suivants.
[11] M. Chretien et R. E. Peierls. — *Nuov. Cim.*, 1953, X, 668-676; *Proc. Roy. Soc.*, 1954, A **228**, 468.
[12] R. P. Feynman et G. Speisman. — *Phys. Rev.*, 1954, **94**, 500.
[13] B. D. Fried. — *Phys. Rev.*, 1952, **88**, 1142.
[14] M. H. Friedman. — *Phys. Rev.*, 1955, **97**, 1123.
[15] H. Fröhlich, W. Heitler et N. Kemmer. — *Proc. Roy. Soc.*, 1938, A 166, 154.
[16] G. Geheniau et F. Villars. — *Helv. Phys. Act.*, 1950, **23**, 178.
[17] S. Goto. — *Prog. Theor. Phys.*, 1954, **12**, 699.
[18] S. N. Gupta. — *Phys. Rev.*, 1958, **111**, 1436.
[19] Hallen et M. H. Friedman. — *Phys. Rev.*, 1955, **100**, 1501.
[20] I. G. Herber. — *Ann. Phys.*, Leipzig, 1951, **9**, 151-169.
[21] Rob. Huff. — *Phys. Rev.*, 1958, **112**, 1021.
[22] C. Iso et S. Iwao. — *Prog. Theor. Phys.*, 1956, **16**, 417.
[23] A. Kamazawa et M. Sugawara. — *Prog. Theor. Phys.*, 1954, **11**, 231; 1956, **16**, 95.
[24] A. Kamazawa. — *Prog. Theor. Phys.*, 1955, **14**, 397.
[25] S. K. Kundu. — *Proc. Phys. Soc.*, 1958, **72**, 49.
[26] S. K. Kundu. — *Nuov. Cim.*, 1958, VIII, 888.
[27] J. M. Luttinger. — *Helv. Phys. Act.*, 1948, **21**, 483.
[28] J. M. Luttinger. — *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 893.
[29] McManus. — *Proc. Roy. Soc.*, 1948, A **195**, 323.
[30] P. T. Mathews. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 684 L-1419 L.
[31] H. Miyazawa. — *Phys. Rev.*, 1956, **101**, 1564.
[32] C. Møller et P. Kristensen. — *Kongl. Dansk. Vid. Selsk.*, 1952, **27**, n° 7.
[33] J. E. Nafe, E. B. Nelson et I. I. Rabi. — *Phys. Rev.*, 1947, **71**, 914.
[34] K. Nakabayasi, I. Sato et T. Akiba. — *Sci. Reports of Tohoku University*, 1950 [sér. 1], **34**, n° 4.
K. Nakabayasi et I. Sato. — *Prog. Theor. Phys.*, 1951, **6**, 252.
K. Nakabayasi, I. Sato et T. Akiba. — *Prog. Theor. Phys.*, 1954, **12**, 250.
[35] S. Okubo. — *Nuov. Cim.*, 1957, **6**, 542.
[36] L. K. Pandit. — *Helv. Phys. Act.*, 1958, **31**, 379; *Nuov. Cim.*, 1958, X, 534.
[37] W. Pauli. — *Nuov. Cim.*, 1953, X, 649.
[38] L. O'Raifeartaigh, B. Sredniava et Ch. Terreaux. — *Nuov. Cim.*, 1959, XIV, 376.
[39] L. O'Raifeartaigh *(à paraître)*.
[40] K. Sawada. — *Prog. Theor. Phys.*, 1949, **4**, 383-532.
[41] J. Schwinger. — *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 416 L; 1948, **76**, 790.
[42] M. Slotnick et W. Heitler. — *Phys. Rev.*, 1949, **79**, 1645.
[43] M. Sugawara. — *Prog. Theor. Phys.*, 1952, **8**, 549.
[44] A. Thellung. — *Helv. Phys. Act.*, 1952, **25**, 307.
[45] G. N. Vyabov. — *Zh. eksper. teor. Fiz.*, 1956, **31**, 620.
[46] J. C. Ward. — *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 182 L.

Imprimé avec les *Annales de Physique*. *Le Gérant* : G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1960, 2e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 3380, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 4086. — 5-1960.

RÉSONANCE OPTIQUE ET RÉFLEXION SÉLECTIVE AVEC LES VAPEURS DE CADMIUM ET DE ZINC (*)

Par Martha SPITZER

INTRODUCTION

Reprenant sur la vapeur de mercure enfermée dans un tube de silice fondue des expériences faites précédemment sur la vapeur de sodium R. W. Wood (17) mettait en évidence plusieurs phénomènes nouveaux : la résonance optique pour la raie 2 537, la forte influence du champ magnétique sur la polarisation de la lumière émise dans ces conditions, la réflexion sélective pour cette même raie. Le phénomène de résonance optique se produit à basse pression de la vapeur (de l'ordre de 10^{-3} mm de mercure) celui de réflexion sélective à pression beaucoup plus élevée (de l'ordre de l'atmosphère). En ce temps la théorie quantique était à ses débuts, Bohr n'avait pas encore fait sa théorie de l'atome d'hydrogène. A la suite de Wood les travaux sur la vapeur de mercure se sont multipliés tant dans le domaine de la résonance que dans celui de la réflexion sélective (thèse de J. L. Cojan) (2).

Il convenait d'explorer les phénomènes qu'il était naturel d'attendre avec les vapeurs des corps de propriétés analogues à celles du mercure. Il s'agit essentiellement du cadmium et du zinc. Au point de vue structure électronique ils sont caractérisés à l'état normal par deux électrons extérieurs *s*, $(4s)^2$ pour le zinc, $(5s)^2$ pour le cadmium.

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences physiques et soutenue le 15 juin 1960 devant la Commission d'examen.

Ces métaux possèdent également au point de vue physique une certaine ressemblance avec le mercure. Ils sont volatils à température relativement basse. La tension de vapeur est de 10^{-3} mm de mercure à la température de 210° pour le cadmium, 285° pour le zinc.

Ces vapeurs présentent plusieurs avantages très importants : les raies qui correspondent à la raie 2 537 sont pour le cadmium et le zinc les raies 3 261 et 3 076. Elles se trouvent ainsi moins loin dans le spectre ultraviolet et sont donc plus intéressantes en ce qui concerne la sensibilité des plaques et la transparence des milieux traversés. Mais l'avantage essentiel est le suivant. La raie 2 537 est une raie ($^1S_0 - {}^3P_1$), elle correspond au passage entre l'état normal et le niveau excité le moins élevé qui ne soit pas strictement interdit. C'est tout de même un passage interdit par la règle de sélection $\Delta s = 0$. Il s'agit d'une raie d'intercombinaison reliant un niveau des états triplets aux états singulets. Le premier passage permis par les règles de sélection strictement appliquées est un passage entre l'état normal $^1S_0$ et le niveau le plus bas des niveaux $^1P_1$. C'est ce passage qui doit correspondre à la véritable raie de résonance. Or pour le mercure cette raie possède une longueur d'onde de 1 849 Å. Elle se trouve dans un domaine où les techniques habituelles de la spectrographie ultraviolette se trouvent en défaut. Elle tombe même dans une région d'absorption de l'air. En fait quoique rien ne s'oppose à adapter des techniques convenables à cette étude, aucun chercheur n'a eu la tentation de le faire.

Les raies correspondantes pour le cadmium et le zinc se trouvent au contraire dans une région sinon très commode, tout au moins accessible. Elles ont pour longueur d'onde 2 288 Å pour le cadmium, 2 139 Å pour le zinc.

Les propriétés de résonance optique ont été mises en évidence pour le cadmium par Térénin (1925) (16) et pour le zinc par Térénin et Soleillet (1926 et 1927) (9).

L'étude de la polarisation a été commencée par Mac Nair, un élève d'Ellett, pour la raie 3 261 avec des résultats contestables (1927) (8). P. Soleillet dans des publications (1927-1928) (10) indiquait de grands taux de polarisation pour chacune des deux raies de résonance du cadmium et du zinc et l'influence extrêmement grande du champ magnétique dans le cas des raies 3 261 et 3 076, influence encore plus grande que celle sur la raie 2 537 du mercure. Ces résultats devaient être confirmés par Ellett (1932) (3) (4).

Ces grandes sensibilités de la polarisation au champ magnétique sont liées aux grandes durées de vie des états $^3P_1$. Ces durées de vie doivent être d'autant plus grandes que la structure plus simple de l'édifice atomique évite les perturbations facilitant le passage interdit de l'état $^3P_1$ à l'état normal $^1S_0$. Elles doivent donc augmenter du mercure au zinc en passant par le cadmium, un des éléments quantitatifs d'appréciation de l'importance des perturbations étant la séparation des niveaux $^3P_0$, $^3P_2$.

Le tableau suivant, qui donne en cm^{-1} les valeurs des termes spectroscopiques et les durées de vie en secondes, montre bien cette relation.

	Zn	Cd	Hg
$^3P_0$ $^3P_2$ $^3P_0 - {}^3P_2$	43 455,0 42 876,3 578,7	42 424,5 40 711,5 1 713,0	46 536,2 40 138,3 6 397,9
τ	$2,1.10^{-5}$	$2,3.10^{-6}$	1.10^{-7}

L'ordre de grandeur de la durée de vie pour le cadmium et le zinc a fait espérer qu'on pourrait la mettre en évidence en utilisant le déplacement des atomes dû à leur énergie cinétique dans la vapeur à faible pression (déplacement de l'ordre du millimètre pour le cadmium, du centimètre pour le zinc). Le phénomène a pu être observé dans des jets atomiques pour le cadmium : Ellett et Kœnig (6), P. Soleillet (12), P. Soleillet et Nikitine (13). Il ne l'a pas été pour le zinc du fait sans doute du peu de luminosité du phénomène mais il a pu être montré dans une expérience analogue avec excitation électronique, Brück (1).

A côté de cette sensibilité au champ magnétique de la polarisation des radiations 3 261 et 3 076 émises par résonance on attendait pour les radiations 2 288 et 2 139 une sensibilité plus faible liée à la largeur naturelle classique de ces raies, due à l'amortissement de l'oscillateur électronique correspondant. Pour le cadmium, dans les expériences de P. Soleillet et Ploquin (15) la sensibilité est beaucoup plus faible que celle qui est attendue de ce fait. Une partie du travail présenté ici est relative à des expériences analogues sur le zinc. Elles ont donné, comme on le verra plus loin, des résultats analogues.

Ces expériences de la sensibilité de la polarisation au champ magnétique s'exécutent dans un montage où le faisceau étudié se propage dans la direction du champ magnétique tandis que la vibration électrique du faisceau excitateur ne présente pas la symétrie de ce champ magnétique. On utilise en général un faisceau polarisé rectilignement dans une direction perpendiculaire à ce champ.

Dans les expériences où, au contraire, la vibration électrique du faisceau excitateur présente la symétrie du champ magnétique, l'observation se faisant alors à angle droit de celui-ci, le champ joue un rôle stabilisateur de la polarisation et n'influe pas sur sa valeur tout au moins dans certaines limites. La polarisation observée renseigne alors sur la façon dont s'effectue l'émission. Si celle-ci se faisait comme il est

prévu par les propriétés de l'édifice électronique seul, on devrait observer une polarisation totale correspondant à un effet Zeeman normal (ou de même type qu'un effet normal).

Comme la polarisation observée n'est pas totale, on a essayé d'interpréter ce résultat en faisant jouer un rôle au spin nucléaire non nul des isotopes de nombre de masse impair contenus dans le mélange naturel du métal sur lequel sont faites les expériences. Ceci était confirmé par les expériences de Heydenburg (laboratoire d'Ellett, 1933) (5) qui, employant un champ stabilisateur de plus en plus intense, a pu observer une augmentation progressive du taux de polarisation liée au passage de l'effet Zeeman anomal hyperfin à l'effet Paschen-Back hyperfin.

Il restait toutefois à observer directement les phénomènes sur les isotopes séparés, tels qu'ils peuvent actuellement être fournis et c'est le principal travail rapporté ici. L'excitation est faite par un faisceau de lumière non polarisée se propageant dans la direction du champ magnétique, le faisceau étudié est émis par résonance dans une direction transversale.

A côté de ces expériences de résonance contribuant à compléter ce que l'on avait déjà observé sur ce sujet, nous avons essayé de retrouver le phénomène de réflexion sélective ailleurs que sur la vapeur de mercure en étudiant celle du cadmium.

Il nous a été possible de mettre en évidence de façon très nette la réflexion sélective de la raie 2 288, qui rappelons-le, n'est pas l'analogue de la raie 2 537 du mercure avec laquelle ont été faites les expériences de Wood. Au contraire, aux températures et par suite aux pressions les plus élevées que nous avons pu atteindre, nous avons à peine pu commencer à apercevoir le phénomène pour la raie 3 261 qui est bien l'analogue de la raie 2 537.

CHAPITRE PREMIER

Expériences sur la résonance.

Le principe en est le suivant : un tube en silice fondue contient de la vapeur du métal étudié, cadmium ou zinc, à basse pression. Il est placé dans un champ magnétique. On fait entrer dans le tube un faisceau de lumière (faisceau excitateur) contenant l'une ou l'autre des raies de résonance du corps étudié et dans un état de polarisation convenablement choisi. La vapeur contenue dans le tube émet alors dans la région parcourue par le faisceau excitateur de la lumière de même longueur d'onde (lumière émise par résonance). Cette lumière est émise dans toutes les directions. On en étudie au point de vue polarisation la partie

constituée par un faisceau se propageant dans une direction déterminée.

Dans nos expériences, cette direction est toujours perpendiculaire à celle du faisceau excitateur. Ce faisceau est délimité d'une part par un petit trou A placé tout près du tube de résonance et d'une part par un diaphragme A′ placé sur une lentille de silice fondue L_1, dont le foyer objet est confondu avec le petit trou A. A chaque point du petit trou A correspond donc à la sortie de la lentille un faisceau de rayons parallèles dont la polarisation n'a pas été modifiée par la lentille de silice fondue et qui tombent ensuite sur un wollaston qui transforme chacun de ces faisceaux en deux faisceaux déviés de part et d'autre de la direc-

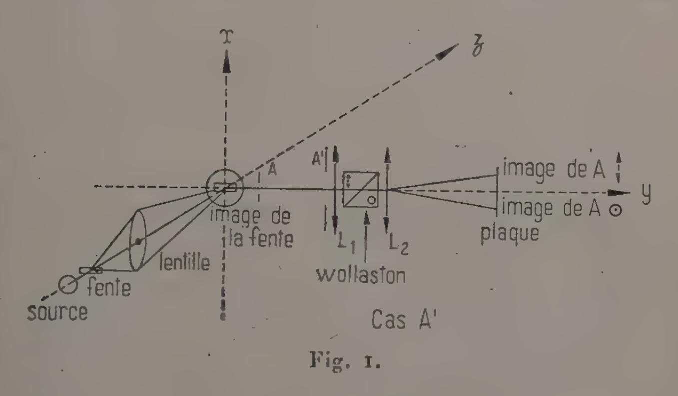


Fig. 1.

tion du faisceau incident dans un plan perpendiculaire aux arêtes des prismes du wollaston. Ces faisceaux sont repris par une lentille de silice cristalline L_2 et redonnent dans le plan focal image de cette lentille sur une plaque photographique P, deux images distinctes du trou A dont l'étude du noircissement permet d'avoir les rapports des intensités des deux faisceaux séparés par le wollaston. Bien entendu le diaphragme A′ doit être suffisamment réduit pour que toute la lumière qui le pénètre traverse ensuite sans obstacle le wollaston et la deuxième lentille. Nous donnerons plus loin les détails du montage expérimental, mais nous préciserons dès maintenant que nous avons utilisé deux dispositions distinctes :

Dans la première (cas A′), le faisceau excitateur se propage dans la direction du champ magnétique. Il est constitué par de la lumière non polarisée. Le faisceau observé se propage à angle droit.

Dans la seconde (cas B) le faisceau excitateur se propage perpendiculairement à la direction du champ magnétique. Il est constitué par de la lumière polarisée rectilignement, sa vibration électrique étant perpendiculaire au champ magnétique. L'observation se fait dans la direction de ce champ.

Nous désignerons par axe des z la direction du champ magnétique qui est horizontal dans le montage. L'axe des x sera vertical, l'axe des y perpendiculaire à l'un et à l'autre (voir fig. 1).

CHAPITRE II

Intensité et polarisation d'un faisceau de lumière.

Rappelons rapidement sous une forme directement utilisable la définition des paramètres de Stokes réintroduits par P. Soleillet en 1928 (11).

Soit un faisceau de lumière peu ouvert se propageant dans une direction $\vec{d}$. Dans un plan P perpendiculaire à $\vec{d}$, plaçons un écran percé d'une ouverture de surface S entièrement recouverte par le faisceau. Choisissons-y des axes $\vec{d_1}$ et $\vec{d_2}$ perpendiculaires entre eux. Si la lumière est monochromatique et purement polarisée, la vibration lumineuse caractérisée par le champ électrique $\vec{\mathcal{E}}$ aura pour composantes $\mathcal{E}_1 = E_1 \cos(\omega t + \varphi_1)$ et $\mathcal{E}_2 = E_2 \cos(\omega t + \varphi_2)$ où $\omega = 2\pi\nu$ est la pulsation, ν la fréquence. Dans ce cas pur, E_1, E_2, φ_1, φ_2, ne varient pas au cours du temps.

En plaçant en aval de l'ouverture un récepteur, nous pourrons avoir l'énergie moyenne traversant l'ouverture par unité de temps.

$$\mathcal{I} = \frac{cS}{4\pi} \text{Moy } \mathcal{E}^2 = \frac{cS}{8\pi}\left(E_1^2 + E_2^2\right)$$

Moy $\mathcal{E}^2$ signifiant la moyenne au cours du temps de la quantité $\mathcal{E}^2$.

Si l'on place entre l'ouverture et le récepteur une lame cristalline laissant rectilignes les vibrations selon $\vec{d_1}$ et $\vec{d_2}$ mais en leur imposant des retards Φ_1 et Φ_2, puis entre la lame et le récepteur un analyseur rectiligne ne laissant passer que la composante de la vibration faisant un angle α avec $\vec{d_1}$, $\mathcal{E}_1$ et $\mathcal{E}_2$ deviendront :

$$\mathcal{E}'_1 = \cos\alpha\mathcal{E}_\alpha \qquad \mathcal{E}'_2 = \sin\alpha\mathcal{E}_\alpha$$

avec :

$$\mathcal{E}_\alpha = \cos\alpha E_1 \cos(\omega t + \varphi_1 - \Phi_1) + \sin\alpha E_2 \cos(\omega t + \varphi_2 - \Phi_2)$$

$$\text{Moy } \mathcal{E}'^2 = \text{Moy } \mathcal{E}_\alpha^2 = \cos^2\alpha \frac{E_1^2}{2} + \sin^2\alpha \frac{E_2^2}{2} + 2 \sin\alpha \cos\alpha \frac{E_1 E_2}{2} \cos\left[\varphi_1 - \varphi_2 - (\Phi_1 - \Phi_2)\right].$$

Posons $\Phi_1 - \Phi_2 = \Phi$ on aura :

$$\mathfrak{J}' = \frac{cS}{4\pi} \text{Moy } \mathcal{E}'^2 = \frac{cS}{8\pi} \left[\frac{E_1^2 + E_2^2}{2} + \cos 2\alpha \frac{E_1^2 - E_2^2}{2} \right.$$
$$\left. + \sin 2\alpha \cos \Phi E_1 E_2 \cos (\varphi_1 - \varphi_2) + \sin 2\alpha \sin \Phi E_1 E_2 \sin (\varphi_1 - \varphi_2) \right]$$
$$2\mathfrak{J}' = I + X \cos 2\alpha + Y \sin 2\alpha \cos \Phi + Z \sin 2\alpha \sin \Phi$$

avec :

$$I = \frac{cS}{8\pi} (E_1^2 + E_2^2) \qquad X = \frac{cS}{8\pi} (E_1^2 - E_2^2)$$

$$Y = \frac{cS}{8\pi} 2E_1E_2 \cos (\varphi_1 - \varphi_2) \qquad Z = \frac{cS}{8\pi} 2E_1E_2 \sin (\varphi_1 - \varphi_2)$$

on peut voir que $I^2 = X^2 + Y^2 + Z^2$ de sorte que X, Y, Z peuvent être considérés comme les composantes d'un vecteur de longueur I. L'espace de ces vecteurs est celui de la sphère de Poincaré pour la représentation des vibrations elliptiques.

En général, nous n'aurons pas le cas pur, mais E_1, E_2, φ_1 et φ_2 varieront au cours du temps sans corrélation avec la variation de ωt. $\mathfrak{J}'$ sera donné par la même formule à condition de remplacer dans I, X, Y, Z, $E_1^2 + E_2^2$, $E_1^2 - E_2^2$, $2E_1E_2 \cos (\varphi_1 - \varphi_2)$, $2E_1E_2 \sin (\varphi_1 - \varphi_2)$ par les moyennes de ces quantités. On peut démontrer que dans ces conditions l'égalité $I^2 = X^2 + Y^2 + Z^2$ devra être remplacée par l'inégalité $I^2 \geqslant X^2 + Y^2 + Z^2$.

Si l'on superpose 2 ou plusieurs faisceaux tels que les différences des φ_1 (ou des φ_2) varient au hasard sans corrélation avec les valeurs de leurs E_1, E_2, $\varphi_1 - \varphi_2$, les $\mathfrak{J}'$ de chacun des faisceaux s'ajoutent simplement et par suite chacune des quantités I, X, Y, Z est la somme des quantités correspondantes relatives à chacun des faisceaux.

Utilisons la notation $\overline{\Sigma}$ pour indiquer aussi bien une somme de moyennes, qu'une moyenne de sommes.

On aura dans le cas de superposition des faisceaux sans corrélation de phase entre eux :

$$I = \frac{cS}{8\pi} \overline{\Sigma} (E_1^2 + E_2^2) \qquad X = \frac{cS}{8\pi} \overline{\Sigma} (E_1^2 - E_2^2)$$

$$Y = \frac{cS}{8\pi} \overline{\Sigma} 2E_1E_2 \cos (\varphi_1 - \varphi_2) \qquad Z = \frac{cS}{8\pi} \overline{\Sigma} 2E_1E_2 \sin (\varphi_1 - \varphi_2).$$

Pour un faisceau donné, $\mathfrak{J}'$ dépend de Φ et de α.

Posons :

$$\mathfrak{J}''(\Phi, \alpha) = \mathfrak{J}'\left(\Phi, \alpha + \frac{\pi}{2}\right).$$

Un analyseur du type wollaston suivi de deux récepteurs permet la mesure simultanée de $\mathfrak{J}''$ et de $\mathfrak{J}'$. Nous aurons :

$$2\mathfrak{J}'' = I - (X \cos 2\alpha + Y \sin 2\alpha \cos \Phi + Z \sin 2\alpha \sin \Phi).$$

Posons : $x_0 = \cos 2\alpha \qquad y_0 = \sin 2\alpha \cos \Phi \qquad z_0 = \sin 2\alpha \sin \Phi.$

On vérifie que $x_0^2 + y_0^2 + z_0^2 = 1$ quels que soient α et Φ.

Inversement, il suffit que trois nombres x_0, y_0, z_0, satisfassent à cette relation pour qu'on puisse trouver α et Φ donnant ces valeurs pour x_0, y_0, z_0. On aura :

$$2\mathfrak{J}' = I + Xx_0 + Yy_0 + Zz_0$$
$$2\mathfrak{J}'' = I - (Xx_0 + Yy_0 + Zz_0).$$

La lumière non polarisée (naturelle) correspond au cas où $X = Y = Z = 0$. Dans ce cas quels que soient x_0, y_0, z_0 :

$$\mathfrak{J}' = \mathfrak{J}'' = \frac{I}{2}.$$

Un cas pur correspond à $I = \sqrt{X^2 + Y^2 + Z^2}$. Prenons :

$$x_0 = \frac{X}{I} \qquad y_0 = \frac{Y}{I} \qquad z_0 = \frac{Z}{I}.$$

Puisque $x_0^2 + y_0^2 + z_0^2 = 1$, on pourra trouver α et Φ tels que :

$$Xx_0 + Yy_0 + Zz_0 = \frac{X^2 + Y^2 + Z^2}{I} = I$$

et par suite :

$$\mathfrak{J}' = I, \qquad \mathfrak{J}'' = 0.$$

Le cas général de caractéristiques I, X, Y, Z avec $I > \sqrt{X^2 + Y^2 + Z^2}$ peut s'obtenir par superposition (sans corrélation de phase) de lumière naturelle avec :

$$\begin{cases} I_n = I - \sqrt{X^2 + Y^2 + Z^2} \\ X_n = Y_n = Z_n = 0 \end{cases}$$

et d'un cas pur avec :

$$I_p = \sqrt{X^2 + Y^2 + Z^2} \qquad X_p = X \qquad Y_p = Y \qquad Z_p = Z.$$

Le taux de polarisation absolu p est défini par :

$$p = \frac{I_p}{I_p + I_n} = \frac{\sqrt{X^2 + Y^2 + Z^2}}{I}.$$

Pour la lumière naturelle : $p = 0$.
Pour un cas pur : $p = 1$.

A côté de ce taux de polarisation absolu, on peut définir un taux de polarisation p_0 par rapport à un cas pur choisi arbitrairement défini par X_0, Y_0, Z_0 et $I_0 = \sqrt{X_0^2 + Y_0^2 + Z_0^2}$:

$$p_0 = \frac{XX_0 + YY_0 + ZZ_0}{II_0}.$$

On a $-1 \leqslant p_0 \leqslant 1$ puisque :

$$(X^2 + Y^2 + Z^2)(X_0^2 + Y_0^2 + Z_0^2) - (XX_0 + YY_0 + ZZ_0)^2 \geqslant 0$$

et que $I^2 \geqslant X^2 + Y^2 + Z^2$. On s'intéresse plus particulièrement aux trois cas :

$X_0 > 0$ $\quad Y_0 = Z_0 = 0$ $\quad$ vibration rectiligne selon $\vec{d_1}$ $\quad E_2 = 0$:

$I_0 = X_0$ $\quad p_0 = p_1 = \frac{X}{I}$ $\quad -1 \leqslant p_1 \leqslant 1$.

$X_0 = 0$ $\quad Y_0 > 0$ $\quad Z_0 = 0$ $\quad$ vibration rectiligne selon la bissectrice

$I_0 = Y_0$ $\quad$ de $\vec{d_1}$, $\vec{d_2}$ $\quad E_2 = E_1$ $\quad \varphi_1 - \varphi_2 = 0$:

$p_0 = p_2 = \frac{Y}{I}$.

$X_0 = Y_0 = 0$ $\quad Z_0 = 0$ $\quad$ vibration circulaire de $\vec{d_1}$ vers $\vec{d_2}$

$I_0 = Z_0$ $\quad E_2 = E_1$ $\quad \varphi_1 - \varphi_2 = \frac{\pi}{2}$ $\quad p_0 = p_3 = \frac{Z}{I}$.

On constate que, dans le cas général, où le cas pur X_0, Y_0, Z_0, est quelconque, on a :

$$p_0 = \frac{p_1X_0 + p_2Y_0 + p_3Z_0}{I_0}$$

et que si l'on prend plus particulièrement :

$$X_0 = X = Ip_1, \qquad Y_0 = Y = Ip_2, \qquad Z_0 = Z = Ip_3,$$

$$I_0 = \sqrt{X^2 + Y^2 + Z^2} = I\sqrt{p_1^2 + p_2^2 + p_3^2}$$

on aura :

$$p_0 = \sqrt{p_1^2 + p_2^2 + p_3^2} = \frac{\sqrt{X^2 + Y^2 + Z^2}}{I} = p.$$

On voit que connaissant p_1, p_2, p_3, le taux de polarisation absolu est $p = \sqrt{p_1^2 + p_2^2 + p_3^2}$.

En principe pour faire la mesure de p_0, taux de polarisation par

rapport au cas pur X_0, Y_0, Z_0, $I_0 = \sqrt{X_0^2 + Y_0^2 + Z_0^2}$, il convient de prendre α et Φ tels que :

$$x_0 = \frac{X_0}{I_0}, \qquad y_0 = \frac{Y_0}{I_0}, \qquad z_0 = \frac{Z_0}{I_0}$$

qui vérifient bien $x_0^2 + y_0^2 + z_0^2 = 1$.

On a :

$$\mathfrak{I}' - \mathfrak{I}'' = Xx_0 + Yy_0 + Zz_0 \qquad \mathfrak{I}' + \mathfrak{I}'' = I$$

et par suite :

$$p_0 = \frac{XX_0 + YY_0 + ZZ_0}{II_0} = \frac{Xx_0 + Yy_0 + Zz_0}{I} = \frac{\mathfrak{I}' - \mathfrak{I}''}{\mathfrak{I}' + \mathfrak{I}''}.$$

Pour avoir p_0, il suffit de mesurer $\mathfrak{I}'$ et $\mathfrak{I}''$ ou simplement le rapport $\mathfrak{I}'/\mathfrak{I}''$.

p_1, p_2, p_3 s'obtiennent avec :

$$x_0 = 1, \quad y_0 = z_0 = 0, \quad \alpha = 0, \quad \Phi = 0$$
$$x_0 = 0, \quad y_0 = 1, \quad z_0 = 0, \quad \alpha = \frac{\pi}{4}, \quad \Phi = 0$$
$$x_0 = 0, \quad y_0 = 0, \quad z_0 = 1, \quad \alpha = \frac{\pi}{4}, \quad \Phi = \frac{\pi}{2}.$$

Il est plus commode d'utiliser les nombres complexes (*) :

$$\psi_1 = E_1 \exp(i\varphi_1) \qquad \psi_2 = E_2 \exp(i\varphi_2)$$
$$E_1^2 + E_2^2 = \psi_1^\times \psi_1 + \psi_2^\times \psi_2$$
$$E_1^2 - E_2^2 = \psi_1^\times \psi_1 - \psi_2^\times \psi_2$$
$$E_1 E_2 \exp i(\varphi_1 - \varphi_2) = \psi_2^\times \psi_1$$
$$2E_1 E_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2) = \psi_1^\times \psi_2 + \psi_2^\times \psi_1$$
$$2E_1 E_2 \sin(\varphi_1 - \varphi_2) = i\left(\psi_1^\times \psi_2 - \psi_2^\times \psi_1\right).$$

On a donc, dans le cas général (superposition sans corrélation de phase des faisceaux eux-mêmes mélangés),

$$I = \frac{cS}{8\pi} \overline{\Sigma}\left(\psi_1^\times \psi_1 + \psi_2^\times \psi_2\right) \qquad X = \frac{cS}{8\pi} \overline{\Sigma}\left(\psi_1^\times \psi_1 - \psi_2^\times \psi_2\right)$$
$$Y = \frac{cS}{8\pi} \overline{\Sigma}\left(\psi_1^\times \psi_2 + \psi_2^\times \psi_1\right) \qquad Z = \frac{cS}{8\pi} i\overline{\Sigma}\left(\psi_1^\times \psi_2 - \psi_2^\times \psi_1\right).$$

Considérons quelques cas particuliers un peu plus compliqués.

Soit une vibration exponentiellement amortie définie par :

$$\psi_1 = \psi_{10} \exp\left(-p\frac{t - t_0}{2}\right) \exp i\theta, \quad \psi_2 = \psi_{20} \exp\left(-p\frac{t - t_0}{2}\right) \exp i\theta \quad t > t_0$$
$$\psi_1 = \psi_2 = 0 \qquad t < t_0$$

(*) La notation $a^\times$ représente le nombre complexe conjugué du nombre complexe a.

θ varie au hasard au cours du temps, ψ_{10}, ψ_{20} sont des nombres complexes, $p \ll \omega$, de sorte que l'amplitude varie peu pendant un grand nombre de périodes. Supposons qu'il y ait à superposer un très grand nombre de ces vibrations selon une distribution telle qu'il y en ait un nombre $n_0 dt_0$ dans l'intervalle $(t_0, t_0 + dt_0)$ de variation du paramètre t_0, n_0 étant une constante.

Les θ variant au hasard, nous aurons :

$$\overline{\Sigma}\psi_i^\times \psi_j = \psi_{io}^\times \psi_{jo} \frac{n_0}{p} \int_{-\infty}^{t} p \exp[-p(t-t_0)] dt_0 = \psi_{io}^\times \psi_{jo} \frac{n_0}{p}$$

puisque :

$$\int_{-\infty}^{t} p \exp[-p(t-t_0)] dt_0 = \int_0^\infty p \exp(-pt')dt' = 1.$$

Désignons par I_0, X_0, Y_0, Z_0, les quantités relatives au cas pur caractérisé par ψ_{10} et ψ_{20}. Nous aurons :

$$I = \frac{cS}{8\pi} \left\{ \overline{\Sigma}\psi_1^\times \psi_1 + \overline{\Sigma}\psi_2^\times \psi_2 \right\} = \frac{n_0}{p} \frac{cS}{8\pi} \left\{ \psi_{10}^\times \psi_{10} + \psi_{20}^\times \psi_{20} \right\} = \frac{n_0}{p} I_0$$

et de même :

$$X = \frac{n_0}{p} X_0 \qquad Y = \frac{n_0}{p} Y_0 \qquad Z = \frac{n_0}{p} Z_0.$$

Supposons maintenant que ces vibrations subissent à partir de $t = t_0$ une précession lente de vitesse angulaire $\omega_0 \ll \omega$. Elles seront définies par :

$$\psi_1 = [\psi_{10} \cos \omega_0(t-t_0) - \psi_{20} \sin \omega_0(t-t_0)] \exp\left(-p\frac{t-t_0}{2}\right) \exp i\theta$$

$$\psi_2 = [\psi_{20} \cos \omega_0(t-t_0) + \psi_{10} \sin \omega_0(t-t_0)] \exp\left(-p\frac{t-t_0}{2}\right) \exp i\theta$$

$$\text{pour} \quad t - t_0 > 0 \quad \text{et} \quad \psi_1 = \psi_2 = 0 \quad \text{pour} \quad t - t_0 < 0.$$

Supposons qu'il y en ait $n_0 dt_0$ quand t_0 varie de dt_0, les θ variant au hasard, nous aurons :

$$\begin{aligned} \overline{\Sigma}\psi_1^\times \psi_1 = \frac{n_0}{p} \Big\{ & \psi_{10}^\times \psi_{10} \int_{-\infty}^{t} \cos^2 \omega_0(t-t_0) . p . \exp[-p(t-t_0)] dt_0 \\ & + \psi_{20}^\times \psi_{20} \int_{-\infty}^{t} \sin^2 \omega_0(t-t_0) p \exp[-p(t-t_0)] dt_0 \\ & - (\psi_{10}^\times \psi_{20} + \psi_{20}^\times \psi_{10}) \int_{-\infty}^{t} \sin \omega_0(t-t_0) . \cos \omega_0(t-t_0) . p \exp[-p(t-t_0)] dt_0 \Big\}. \end{aligned}$$

Avec le changement de variable $t - t_0 = t'$ on aura pour les intégrales successives qui figurent dans les formules, les valeurs :

$$A = \int_0^\infty \cos^2 \omega_0 t' p \exp(-pt')dt' \qquad B = \int_0^\infty \sin^2 \omega_0 t' p \exp(-pt')dt'$$

$$C = \int_0^\infty \sin \omega_0 t' . \cos \omega_0 t' p \exp(-pt')dt'.$$

On montre que : $$A + B = 1$$

$$A - B + 2Ci = \int_0^\infty \exp(2i\omega_0 t')p \exp(-pt')dt' = \frac{1 + 2i\omega_0/p}{1 + 4(\omega_0/p)^2}.$$

On en tire facilement les valeurs de A, B, C.

On aura donc :

$$\overline{\Sigma}\psi_1^\times\psi_1 = \frac{n_0}{p}\left[\psi_{10}^\times\psi_{10}A + \psi_{20}^\times\psi_{20}B - (\psi_{10}^\times\psi_{20} + \psi_{20}^\times\psi_{10})C\right]$$

et de même :

$$\overline{\Sigma}\psi_2^\times\psi_2 = \frac{n_0}{p}\left[\psi_{20}^\times\psi_{20}A + \psi_{10}^\times\psi_{10}B + (\psi_{10}^\times\psi_{20} + \psi_{20}^\times\psi_{10})C\right]$$

$$\overline{\Sigma}\psi_1^\times\psi_2 = \frac{n_0}{p}\left[\psi_{10}^\times\psi_{20}A - \psi_{20}^\times\psi_{10}B + (\psi_{10}^\times\psi_{10} - \psi_{20}^\times\psi_{20})C\right]$$

et en utilisant les mêmes notations que plus haut :

$$I = \frac{n_0}{p}I_0 \qquad X = \frac{n_0}{p}[X_0(A - B) - Y_0 2C]$$

$$Z = \frac{n_0}{p}Z_0 \qquad Y = \frac{n_0}{p}[Y_0(A - B) + X_0 2C].$$

En particulier si $X_0 = I_0$, $Y_0 = Z_0 = 0$, on aura :

$$I = \frac{n_0}{p}I_0 \qquad X = \frac{n_0}{p}I_0(A - B) \qquad Y = \frac{n_0}{p}I_0 2C \qquad Z = 0$$

$$p_1 = \frac{X}{I} = A - B = \frac{1}{1 + 4(\omega_0/p)^2} \quad p_2 = \frac{Y}{I} = 2C = \frac{2\omega_0/p}{1 + 4(\omega_0/p^2)} \quad p_3 = \frac{Z}{I} = 0.$$

On peut comparer ces résultats avec ceux relatifs à des vibrations non amorties durant seulement le temps ε compris dans l'intervalle $(t_0 + \tau, t_0 + \tau + \varepsilon)$, ε étant petit quoique grand devant la période des vibrations $\varepsilon\omega \gg 1$. On les suppose se superposer de sorte qu'il y en ait $n_0 dt_0$ quand t_0 varie de dt_0, tandis que τ est distribué selon une loi de distribution exponentielle, $p \exp(-p\tau)d\tau$ donnant la probabilité pour que $\tau > 0$ soit compris dans l'intervalle $(\tau, \tau + d\tau)$. On aura :

$$\psi_1' = \psi_{10}' \exp i\theta \quad \psi_2' = \psi_{20}' \exp i\theta \quad \text{pour} \quad t_0 + \tau < t < t_0 + \tau + \varepsilon$$

$$\psi_1' = \psi_2' = 0 \qquad \text{pour les autres valeurs de } t.$$

On aura :

$$\overline{\Sigma}\psi_i'^\times\psi_j' = \psi_{io}'^\times\psi_{jo}' n_0 \int_{\tau=0}^{+\infty}\int_{t_0=t-\tau-\varepsilon}^{t-\tau} p \exp(-p\tau)dt_0 d\tau$$
$$= \psi_{io}'^\times\psi_{jo}' n_0 \varepsilon \int_0^\infty p \exp(-p\tau)d\tau = \psi_{io}'^\times\psi_{jo}' n_0 \varepsilon$$

I_0', X_0', Y_0', Z_0' étant les quantités relatives au cas pur caractérisé par ψ_{10}', ψ_{20}', on en tirera :

$$I' = I'_0 n_0 \varepsilon \qquad X' = X'_0 n_0 \varepsilon \qquad Y' = Y'_0 n_0 \varepsilon \qquad Z' = Z'_0 n_0 \varepsilon.$$

Si nous supposons maintenant que ces vibrations subissent à partir de $t = t_0$ une précession $\omega_0 \ll \omega$, ε étant assez petit pour que $\varepsilon\omega_0 \ll 1$, on aura :

$$\psi'_1 = \left[\psi'_{10} \cos \omega_0(t - t_0) - \psi'_{20} \sin \omega_0(t - t_0)\right] \exp i\theta$$

$$\psi'_2 = \left[\psi'_{20} \cos \omega_0(t - t_0) + \psi'_{10} \sin \omega_0(t - t_0)\right] \exp i\theta$$

pour $\qquad t_0 + \tau < t < t_0 + \tau + \varepsilon$

et $\qquad \psi'_1 = \psi'_2 = 0 \qquad$ pour les autres valeurs de t :

$$\overline{\Sigma}\psi_1'^{\times}\psi'_1 = n_0\left[\psi_{10}'^{\times}\psi'_{10}\int_{\tau=0}^{\infty}\int_{t_0=t-\tau-\varepsilon}^{t-\tau} p\exp(-p\tau)\cos^2\omega_0(t-t_0)dt_0 . d\tau + \ldots\right]$$

mais :

$$\int_{\tau=0}^{\infty}\int_{t_0=t-\tau-\varepsilon}^{t-\tau} p \exp(-p\tau) \cos^2 \omega_0(t - t_0)dt_0 d\tau$$
$$= \varepsilon\int_0^\infty p \exp(-p\tau) \cos^2 \omega_0\tau d\tau = \varepsilon A.$$

On obtiendra finalement :

$$I' = n_0 \varepsilon I'_0 \qquad X' = n_0 \varepsilon\left[X'_0(A - B) - Y'_0 2C\right]$$
$$Z' = n_0 \varepsilon Z'_0 \qquad Y' = n_0 \varepsilon\left[Y'_0(A - B) + X'_0 2C\right].$$

Nous pouvons encore généraliser en considérant une superposition de tels faisceaux définis chacun à partir d'un cas pur. Comme nous supposerons essentiellement l'incohérence des phases, les I, X, Y, Z devront s'ajouter et si les distributions et la précession obéissent aux mêmes lois pour tous ces faisceaux (mêmes n_0, p, ω_0), nous pouvons conserver les mêmes formules, mais I_0, X_0, Y_0, Z_0 seront relatifs non pas à un cas pur, mais à un cas quelconque.

Considérons le cas où $Y_0 = Z_0 = 0$, on aura :

$$I = \frac{n_0}{p} I_0 \qquad X = \frac{n_0}{p} X_0(A - B) \qquad Y = \frac{n_0}{p} X_0 2C \qquad Z = 0$$

$$p_1 = \frac{X}{I} = \frac{X_0}{I_0}(A - B) = \frac{p_0}{1 + 4(\omega_0/p)^2} \qquad p_2 = \frac{Y}{I} = \frac{X_0}{I_0} 2C = \frac{p_0 2\omega_0/p}{1 + 4(\omega_0/p)^2}$$

$$p_3 = \frac{Z}{I} = 0$$

où p_0 est la valeur p_1 pour $\omega_0 = 0$.

On peut considérer que l'effet d'un champ magnétique sur la polarisation d'un faisceau émis par résonance dans la direction du champ consiste précisément en une précession analogue à celle que nous venons

de considérer $\omega_0 = g\omega_H$, ω_H vitesse angulaire de Larmor, g facteur de Landé de la composante hyperfine considérée. Nous aboutirons à des formules analogues aux précédentes dans les chapitres qui suivent.

CHAPITRE III

Polarisation de la lumière émise par résonance.

Le phénomène de la résonance optique peut se décrire ainsi (voir fig. 2). Un atome dans un état n_1 (en général l'un de ceux constituant le niveau normal fin $\mathcal{N}_0$) est soumis à un rayonnement dont la fréquence

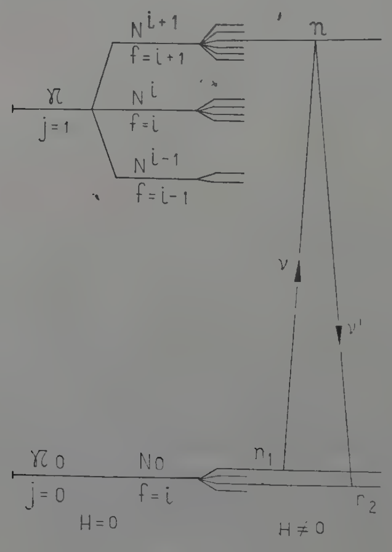


Fig. 2.

est voisine de la fréquence ν telle que l'énergie $h\nu$ permette à l'atome de passer de l'état n_1 à un état excité n : $W_n - W_{n_1} = h\nu$. L'atome a alors une certaine probabilité de passer à l'état n. Il y reste un certain temps, puis après émission d'un photon de fréquence ν', l'atome prend un état n_2 (qui, dans la résonance proprement dite, est l'un des états constituant le niveau fin $\mathcal{N}_0$). Dans les cas expérimentaux étudiés dans notre travail, les choses sont particulièrement simples du fait que, même tenant compte de l'effet du spin nucléaire i, le niveau fin $\mathcal{N}_0$

pour lequel $j = 0$ comprend $2i + 1$ états dont l'énergie est la même en l'absence du champ magnétique. Le niveau fin $\mathcal{N}$ qui comprend l'état excité n, est tel que $j = 1$, il comprend $(2j+1)(2i+1) = 3(2i+1)$ états. En l'absence du champ magnétique, si $i \geqslant 1$, ces états se groupent en trois niveaux hyperfins distincts énergétiquement avec $f = i+1$, i, $i-1$. Si $i = 1/2$ le dernier n'existe pas et si $i = 0$ le premier seul subsiste. Nous désignerons ces niveaux hyperfins par N^{i+1}, N^{i}, N^{i-1}, c'est-à-dire N^f. Si le champ magnétique n'est pas nul chacun de ces niveaux est décomposé en $2f + 1$ états énergétiquement différents, la présence du champ introduisant une énergie supplémentaire $= g\mu_B Hm$; g est le facteur de Landé dépendant en particulier de f ; μ_B est le magnéton de Bohr, $\mu_B = \frac{eh}{4\pi m_0 c} = \frac{e\hbar}{2m_0 c}$, H la valeur du champ ; m le nombre quantique magnétique $m = f, f-1, \ldots -f$. Nous supposerons toujours le champ H assez faible pour que la variation d'énergie due à la présence du champ soit faible par rapport aux différences d'énergie des niveaux hyperfins N^f.

Dans ce qui suit nous supposerons, d'autre part, que le faisceau excitateur n'est pas rigoureusement monochromatique, mais possède un spectre continu même si celui ci est très étroit. D'une façon plus précise nous supposerons que $\rho(\nu)d\nu$ étant la densité de l'énergie rayonnante, à laquelle est soumis l'atome dans l'intervalle de fréquence ν, $\nu + d\nu$ ($d\nu$ étant infiniment petit), $\rho(\nu)$ reste constant dans un domaine comprenant tous les ν tels que $W_n - W_{n_1} = h\nu$, les n appartenant à la décomposition d'un même niveau hyperfin N^f par le champ magnétique (même raie hyperfine) tandis qu'il pourra ne pas avoir la même valeur pour les différents niveaux hyperfins N^f (raies hyperfines différentes).

De toutes façons on supposera que la largeur naturelle des raies est faible par rapport au domaine dans lequel $\rho(\nu)$ reste constant. La largeur naturelle est la quantité p/π où p est la constante qui règle la distribution des durées de vie à l'état excité. Une durée de vie de valeur comprise entre τ et $\tau + d\tau$ a une probabilité $\mathcal{P}(\tau)d\tau = p \exp(-p\tau)d\tau$ où le coefficient devant l'exponentielle a été choisi de façon que la probabilité totale soit égale à 1.

Caractéristiques de l'excitation. — Considérons un domaine de fréquences $\nu - \frac{\Delta\nu}{2}$, $\nu + \frac{\Delta\nu}{2}$ satisfaisant à la fois aux conditions que $\rho(\nu)$ soit constant, qu'il contienne largement les ν tels que $W_n - W_{n_1} = h\nu$ pour tous les n provenant de la décomposition d'un niveau hyperfin N^f et qu'il soit beaucoup plus grand que la largeur naturelle p/π. Dans le faisceau excitateur isolons ce qui concerne ce domaine de fréquence, nous le considérerons comme un rayonnement purement monochromatique de fréquence ν. Supposons qu'il soit purement polarisé, s'il ne l'était pas nous pourrions toujours le considérer comme constitué par la

superposition sans corrélation de phase de tels faisceaux. Si la direction de propagation est $\vec{d}$ et si $\vec{d_1}$ et $\vec{d_2}$ sont deux vecteurs unitaires perpendiculaires entre eux et à $\vec{d}$, dans la région où se trouve placé l'atome soumis au rayonnement, le faisceau pourra être caractérisé comme nous l'avons fait plus haut par les deux nombres complexes Ψ_1, Ψ_2, qui se rapportent aux composantes selon $\vec{d_1}$ et $\vec{d_2}$ du champ électrique correspondant $\rho(\nu)\Delta\nu = \frac{1}{8\pi}(\Psi_1^\times\Psi_1 + \Psi_2^\times\Psi_2)$. On remarquera que Ψ_1 et Ψ_2 dépendent du choix de $\Delta\nu$. Dans le cas où l'interaction rayonnement atome est du type dipolaire électrique nous devrons admettre que le phénomène dépend du champ électrique du rayonnement excitateur à l'endroit où se trouve l'atome et cela d'une façon indépendante de la direction de propagation du rayonnement.

Nous serons donc amenée à introduire par rapport aux axes x, y, z centrés sur l'atome un vecteur complexe $\vec{\Phi}$ de composantes complexes :

$$\Phi_x,\ \Phi_y,\ \Phi_z \quad \text{défini par} \quad \vec{\Phi} = (\Psi_1\vec{d_1} + \Psi_2\vec{d_2})\frac{1}{\sqrt{\Delta\nu}}.$$

Il représente à la constante $\frac{1}{\sqrt{\Delta\nu}}$ près, le champ électrique correspondant à la bande de fréquence de largeur $\Delta\nu$ isolée dans le faisceau excitateur.

On a :

$$\vec{\Phi}^\times\vec{\Phi} = \Phi_x^\times\Phi_x + \Phi_y^\times\Phi_y + \Phi_z^\times\Phi_z = \frac{1}{\Delta\nu}(\Psi_1^\times\Psi_1 + \Psi_2^\times\Psi_2) = \rho(\nu).8\pi.$$

On voit que $\vec{\Phi}$ ainsi défini ne dépend plus du choix arbitraire de $\Delta\nu$. Nous verrons que les paramètres de l'émission sont des fonctions linéaires et homogènes des quantités $\Phi_h^\times\Phi_{h'}$ où h et h' sont pris parmi x, y, z. Dans le cas d'une excitation plus compliquée où le rayonnement est un mélange et où même des faisceaux de différentes directions sont simultanément utilisés, nous aurons à effectuer des moyennes et des sommes des quantités $\Phi_h^\times\Phi_{h'}$.

Caractéristiques de l'émission. — En ce qui concerne l'émission nous serons amenée d'une façon un peu analogue à introduire un vecteur complexe $\vec{\varphi}$ représentant l'émission due à l'excitation par un faisceau purement polarisé caractérisé par le vecteur complexe $\vec{\Phi}$ selon un processus élémentaire de résonance : passage de l'atome de l'état n_1, à l'état excité n, puis à l'état n_2 voisin de n_1. En un point à la distance R de l'atome, dans une direction déterminée $\vec{d'}$ avec ses deux directions perpendiculaires $\vec{d'_1}\vec{d'_2}$, le champ électrique sera défini par les deux

nombres complexes $\psi_1\psi_2$. Ces nombres seront liés à $\vec{\varphi}$ par les relations :

$$\psi_1 = (\vec{\varphi} . \vec{d'_1}) \frac{(2\pi\nu')^2}{Rc^2} \qquad \psi_2 = (\vec{\varphi} . \vec{d'_2}) \frac{(2\pi\nu')^2}{Rc^2}$$

où ν' est la fréquence correspondant à l'énergie $h\nu' = W_n - W_{n_2}$. L'énergie émise par l'atome par unité de temps lors du processus $n_1 \to n \to n_2$ et dans l'angle solide $d\Omega$ autour de $\vec{d'}$ sera alors :

$$\frac{d\Omega R^2 c}{8\pi} (\psi_1^\times \psi_1 + \psi_2^\times \psi_2) = \frac{(2\pi\nu')^4}{c^3 8\pi} d\Omega \times$$

$$[\varphi_x^\times \varphi_x(1 - d'^2_x) + \varphi_y^\times \varphi_y(1 - d'^2_y) + \varphi_z^\times \varphi_z(1 - d'^2_z)$$
$$- (\varphi_x^\times \varphi_y + \varphi_y^\times \varphi_x) d'_x d'_y - (\varphi_y^\times \varphi_z + \varphi_z^\times \varphi_y) d'_y d'_z - (\varphi_x^\times \varphi_z + \varphi_z^\times \varphi_x) d'_x d'_z].$$

L'énergie émise dans toutes les directions par unité de temps sera :

$$\frac{(2\pi\nu')^4}{c^3} . \frac{1}{3} (\varphi_x^\times \varphi_x + \varphi_y^\times \varphi_y + \varphi_z^\times \varphi_z) = \frac{(2\pi\nu')^4}{c^3} \frac{1}{3} (\vec{\varphi}^\times . \vec{\varphi})$$

On en déduit que pour un atome dans l'état initial la probabilité pour qu'un photon soit émis pendant le temps dt selon ce processus élémentaire sera :

$$Q dt = \frac{(2\pi\nu')^3}{c^3 \hbar} \frac{1}{3} (\vec{\varphi}^\times . \vec{\varphi}) dt.$$

On remarquera que le choix de la constante $\frac{(2\pi\nu')^2}{Rc^2}$ qui intervient dans les formules reliant les ψ et les φ, a été fait de façon à rapporter $\vec{\varphi}$ au moment électrique dipolaire de la théorie classique.

On sera amené à introduire les produits :

$$\psi_i^\times \psi_j = \sum_{hk} d'_{ih} d'_{jk} \varphi_h^\times \varphi_k \frac{(2\pi\nu')^4}{R^2 c^4}$$

où i et j sont l'un des deux nombres 1 ou 2 tandis que h et k sont l'une des trois lettres x, y ou z.

La connaissance des $\varphi_h^\times \varphi_k$ permet celle de tout $\psi_i^\times \psi_j$ et, par suite, donne les résultats de toutes les mesures possibles d'intensité et de polarisation des faisceaux émis.

Considérons le processus élémentaire : passage de n_1 à n par absorption suivi du passage de n à n_2 par émission. Nous pouvons admettre que les φ_x, φ_y, φ_z correspondant à l'émission sont des fonctions linéaires des Φ_x, Φ_y, Φ_z correspondant à l'excitation :

$$\varphi_h = \Gamma \sum_k \Phi_k O_{kh}.$$

Γ est une constante qui ne dépend pas du processus élémentaire particulier considéré, mais seulement de p. Nous en donnerons plus tard l'expression.

Les O_{kh} sont reliés aux éléments des matrices représentant les composantes du moment électrique dipolaire M_x, M_y, M_z par la formule :

$$O_{kh} = \left(M_k^{nn_1}(t_1)\right)^{\times} M_h^{nn_2}(t_2)$$

où $M_k^{nn_0}(t)$ est l'élément nn_0 de la matrice de l'opérateur M_k dans la base définie par les états tels que n et n_0. L'apparition de t indique qu'il convient d'utiliser les matrices de la représentation de Heisenberg, munies du terme variable $\exp\left[i\frac{W_n - W_{n_0}}{\hbar}t\right]$ et d'un terme de phase arbitraire $\exp i(\theta_n - \theta_{n_0})$.

D'autre part, dans $M_k^{nn_1}(t)$, qui se rapporte à l'excitation, t sera pris égal à t_1, l'instant de l'excitation ; dans $M_h^{nn_2}(t)$, qui se rapporte à l'émission, t sera pris égal à t_2 l'instant de l'émission. $t_2 - t_1$ sera donc la durée τ de vie de l'état excité. On aura ainsi :

$$O_{kh} = \left(M_k^{nn_1}\right)^{\times} . M_h^{nn_2} . \exp i\left[\frac{W_{n_1} - W_n}{\hbar}t_1 + \frac{W_n - W_{n_2}}{\hbar}t_2 + (\theta_{n_1} - \theta_n) + (\theta_n - \theta_{n_2})\right]$$
$$= \left(M_k^{nn_1}\right)^{\times}\left(M_h^{nn_2}\right) \exp i\left[\frac{W_n}{\hbar}(t_2 - t_1) + \left(\theta_{n_1} + \frac{W_{n_1}}{\hbar}t_1\right) - \left(\theta_{n_2} + \frac{W_{n_2}}{\hbar}t_2\right)\right].$$

En général, il faudra tenir compte simultanément de plusieurs de ces processus élémentaires : de tous ceux correspondant à une raie hyperfine ou de tous ceux correspondant à toutes les raies hyperfines constituant la raie fine considérée.

Supposons toutefois d'abord que nous puissions isoler un seul de ces processus, le processus $n_1 \rightarrow n \rightarrow n_2$. Formons les termes quadratiques :

$$\varphi_h^{\times}\varphi_{h'} = \Gamma^{\times}\Gamma \sum_{kk'} \Phi_k^{\times}\Phi_{k'} O_{kh}^{\times} O_{k'h'}$$
$$= \Gamma^{\times}\Gamma \sum_{kk'} \Phi_k^{\times}\Phi_{k'} M_k^{nn_1}\left(M_h^{nn_2}\right)^{\times}\left(M_{k'}^{nn_1}\right)^{\times} M_{h'}^{nn_2}$$

on voit que le terme de phase disparaît du calcul.

Dans le cas le plus général où interviennent plusieurs processus élémentaires, on devra former :

$$\varphi_h = \Gamma \sum_{n_1 n n_2 k} \Phi_k O_{kh}(n_1, n, n_2)$$

et les termes quadratiques :

$$\varphi_h^{\times}\varphi_{h'} = \Gamma^{\times}\Gamma \sum_{\substack{n_1 n n_2 k \\ n'_1 n' n'_2 k'}} \Phi_k^{\times}\Phi_{k'}O_{kh}^{\times}(n_1 n n_2)O_{k'h'}(n'_1 n' n'_2).$$

Dans ces expressions figureront les termes de phase :

$$\exp i \left\{ \frac{W_{n'} - W_n}{\hbar}(t_2 - t_1) + \left[\theta_{n'_1} - \theta_{n_1} + \frac{W_{n'_1} - W_{n_1}}{\hbar} t_1\right] - \left[\theta_{n'_2} - \theta_{n_2} + \frac{W_{n'_2} - W_{n_2}}{\hbar} t_2\right] \right\}.$$

En ce qui concerne les phases θ nous pouvons dire que quand on considère, comme on le doit, non pas un seul mais un grand nombre d'atomes les θ sont distribués au hasard de sorte que, dans les sommes de termes quadratiques, disparaissent tous les termes pour lesquels n'_1 et n_1 ou bien n'_2 et n_2 ne sont pas identiques.

Le seul terme de phase dans O_{kh} qui ne disparaît pas à la fin des calcul est donc le terme :

$$\exp\left[i\frac{W_n}{\hbar}(t_2 - t_1)\right].$$

Or, nous avons déjà rappelé à propos de la largeur naturelle des raies que la probabilité pour une durée de vie $t_2 - t_1$ d'avoir une valeur comprise entre τ et $\tau + d\tau$ est $\mathcal{T}(\tau)d\tau = p \exp(-p\tau)d\tau$.

Dans chaque composante de moy $\varphi_h^{\times}\varphi_{h'}$, le terme de phase interviendra donc par l'intermédiaire des moyennes :

$$\int_0^\infty \exp\left[i\frac{W_{n'} - W_n}{\hbar}\tau\right]\mathcal{T}(\tau)d\tau = \int_0^\infty p \exp\left[\left(-p + i\frac{W_{n'} - W_n}{\hbar}\right)\tau\right]d\tau$$
$$= \frac{p}{p - i\dfrac{W_{n'} - W_n}{\hbar}} = \frac{1 - i\dfrac{W_n - W_{n'}}{p\hbar}}{1 + \dfrac{(W_n - W_{n'})^2}{p^2\hbar^2}}.$$

On voit qu'y figure le rapport de $W_n - W_{n'}$ à l'énergie $p\hbar$, qui est la demi-largeur naturelle des raies exprimée en énergie.

Si $W_n - W_{n'}$ est beaucoup plus grand que $p\hbar$, ces moyennes sont nulles et les processus dont n est l'état intermédiaire se comporteront comme ne présentant pas de cohérence de phase avec ceux dont n' est l'état intermédiaire.

Dans les cas que nous considérerons, les états qui proviennent de niveaux hyperfins différents, c'est-à-dire dont les f sont différents, se trouvent vérifier cette condition c'est-à-dire sont largement séparés par

rapport à la largeur naturelle des raies. Il n'y aura que le cas où n et n' appartiennent à la décomposition magnétique d'un même niveau hyperfin que nous pourrons avoir cohérence.

On remarquera que ces résultats s'obtiendraient en supposant seulement que :

$$O_{kh} = [M_k^{nn_1}]^{\times} M_h^{nn_2} \exp\left[i \frac{W_n}{\hbar}(t_2 - t_1)\right];$$

$$\varphi_h = \Gamma \sum_k \Phi_k [M_k^{nn_1}]^{\times} M_h^{nn_2} \exp\left[i \frac{W_n}{\hbar}(t_2 - t_1)\right]$$

mais que les φ_h relatifs à des couples n_1, n_2 distincts sont incohérents de même que ceux relatifs à des composantes hyperfines distinctes. Les termes quadratiques correspondants doivent simplement s'ajouter.

On pourra remarquer que les indices k et h qui sont supposés pris dans les indices x, y, z, pourraient être pris dans les indices a, b, z, en posant :

$$G_a = \frac{1}{\sqrt{2}}(G_x - iG_y), \qquad G_b = \frac{1}{\sqrt{2}}(G_x + iG_y)$$

où G représente aussi bien M^{nn_0} que φ ou Φ.

On a :

$$G_a^{\times} G_a' + G_b^{\times} G_b' = G_x^{\times} G_x' + G_y^{\times} G_y'.$$

On a en effet :

$$\varphi_a = \Gamma \Phi M_a^{nn_2} \exp\left[i W_n \frac{t_2 - t_1}{\hbar}\right]$$

$$\varphi_b = \Gamma \Phi M_b^{nn_2} \exp\left[i W_n \frac{t_2 - t_1}{\hbar}\right]$$

$$\varphi_z = \Gamma \Phi M_z^{nn_2} \exp\left[i W_n \frac{t_2 - t_1}{\hbar}\right]$$

avec :

$$\Phi = \Phi_x(M_x^{nn_1})^{\times} + \Phi_y(M_y^{nn_1})^{\times} + \Phi_z(M_z^{nn_1})^{\times}$$
$$= \Phi_a(M_a^{nn_1})^{\times} + \Phi_b(M_b^{nn_1})^{\times} + \Phi_z(M_z^{nn_1})^{\times}.$$

Cette forme est particulièrement intéressante du fait que, si k et h ont pris dans a, b, z, il n'y a qu'un seul des neuf coefficients $(M_k^{nn_1})^{\times} . M_h^{nn_2}$ qui peut ne pas être nul.

En effet, on sait que m et m_0 étant les nombres quantiques magnétiques des niveaux n et n_0 :

Si $m - m_0 = -1$ $\quad M_b^{nn_0} = M_z^{nn_0} = 0.$
Si $m - m_0 = 0$ $\quad M_a^{nn_0} = M_b^{nn_0} = 0.$
Si $m - m_0 = +1$ $\quad M_a^{nn_0} = M_z^{nn_0} = 0,$

tandis que si $m - m_0$ n'a aucune de ces trois valeurs :

$$M_a^{nn_0} = M_b^{nn_0} = M_z^{nn_0} = 0.$$

Soient N et N_0 les niveaux hyperfins à $2f+1$ et $2f_0+1$ composantes qui comprennent n et n_0.

Nous pourrons poser :

$$\text{Si } m - m_0 = -1 \qquad M_a^{nn_0} = a(m) M^{NN_0}.$$
$$\text{Si } m - m_0 = 0 \qquad M_z^{nn_0} = z(m) M^{NN_0}.$$
$$\text{Si } m - m_0 = +1 \qquad M_b^{nn_0} = b(m) M^{NN_0},$$

où M^{NN_0} est un coefficient qui est le même dans les trois cas et ne dépend que des niveaux N et N_0.

Si $f - f_0 = -1$, on a :

$$a(m) = -\sqrt{\frac{(f+m+1)(f+m+2)}{2}} \qquad z(m) = \sqrt{(f+m+1)(f-m+1)}$$
$$b(m) = \sqrt{\frac{(f-m+1)(f-m+2)}{2}}.$$

On vérifie que $a(-m) = -b(m)$ et $z(-m) = z(m)$ et que :

$$a^2 + b^2 + z^2 = (f+1)(2f+3).$$

Si $f - f_0 = 0$, on a :

$$a(m) = \sqrt{\frac{(f+m+1)(f-m)}{2}} \qquad b(m) = \sqrt{\frac{(f-m+1)(f+m)}{2}}$$
$$z(m) = m.$$

On vérifie que $a(-m) = b(m)$, $z(-m) = -z(m)$ et :

$$a^2 + b^2 + z^2 = f(f+1).$$

Si $f - f_0 = +1$, on a :

$$a(m) = +\sqrt{\frac{(f-m-1)(f-m)}{2}} \qquad z(m) = \sqrt{(f+m)(f-m)}$$
$$b(m) = -\sqrt{\frac{(f+m+1)(f+m)}{2}}$$

et on vérifie que $a(-m) = -b(m)$, $z(-m) = z(m)$:

$$a^2 + b^2 + z^2 = f(2f-1).$$

Si $f - f_0$ a une autre valeur que $+1, 0, -1$ tous les termes sont nuls.

On a, d'autre part :

$$M^{NN_0} = \mathcal{M} . F$$

$\mathcal{M}$ étant un coefficient relatif aux niveaux fins $\mathcal{N}$ et $\mathcal{N}_0$ dont proviennent les niveaux hyperfins N et N_0. F un nombre qui dépend des valeurs de j pour ces niveaux fins, du spin nucléaire i et des valeurs de f pour N et N_0.

Dans les cas qui nous intéressent, $j = 1$ pour le niveau fin qui se décompose en les niveaux Nf, $j = 0$ pour celui qui donne N_0. On sait que $f_0 = i$ tandis que $f = i + 1$, i, $i - 1$, la dernière valeur n'existant que si $i \geqslant 1$ et la seconde que si $i \geqslant 1/2$. Pour F on a les valeurs suivantes :

$$\text{Si } f = i - 1 \quad f - f_0 = -1 \quad F = \frac{1}{\sqrt{(f+1)(2f+3)}} = \frac{1}{\sqrt{i(2i+1)}}.$$

$$\text{Si } f = i \quad f - f_0 = 0 \quad F = \frac{1}{\sqrt{f(f+1)}} = \frac{1}{\sqrt{i(i+1)}}.$$

$$\text{Si } f = i + 1 \quad f - f_0 = +1 \quad F = \frac{1}{\sqrt{f(2f-1)}} = \frac{1}{\sqrt{(i+1)(2i+1)}}.$$

On vérifie que dans ces trois cas on a :

$$\sum_{n_0} \left\{ |M_x^{nn_0}|^2 + |M_y^{nn_0}|^2 + |M_z^{nn_0}|^2 \right\} = \sum_{n_0} \left\{ |M_a^{nn_0}|^2 + |M_b^{nn_0}|^2 + |M_z^{nn_0}|^2 \right\}$$
$$= |M^{NN_0}|^2 (a^2 + b^2 + z^2) = |\mathcal{M}|^2.$$

Cette expression est indépendante de m et de f comme le prévoit la règle de la somme. Cette quantité, qui à un facteur près est égale à la probabilité de passage par émission spontanée de l'un des niveaux supérieurs n aux divers niveaux inférieurs n_0, doit être indépendante de l'isotope. On peut donc être assuré que $|\mathcal{M}|^2$ est indépendant de i, fait qui sera utilisé dans les calculs relatifs à des mélanges d'isotopes.

Valeur de la constante Γ. — Bien qu'en ce qui nous concerne (calcul de taux de polarisation) la constante Γ disparaisse de tous les calculs, il est pourtant intéressant d'avoir sa valeur. La méthode que nous utiliserons possède l'avantage de présenter le cas d'une excitation isotrope, d'une part et de montrer, d'autre part, que les hypothèses faites s'accordent avec la théorie des coefficients A et B d'Einstein.

Considérons donc le cas où nous pouvons isoler le processus élémentaire unique : passage de n_1 à n puis à n_2, l'atome étant soumis à un rayonnement isotrope non polarisé. Dans ce cas on a superposition de faisceaux excitateurs non polarisés se propageant dans toutes les directions. On pourra grouper en un seul les faisceaux dont les directions de propagations sont contenues dans un cône d'ouverture $d\Omega$ Pour ce faisceau de direction $\vec{d}$ ($\vec{d_1}$ et $\vec{d_2}$ étant perpendiculaires à $\vec{d}$ et perpendiculaires entre eux) on a :

$$\overline{\Sigma}\Psi_1^\times \Psi_1 = \overline{\Sigma}\Psi_2^\times \Psi_2 = K\,d\Omega \qquad \overline{\Sigma}\Psi_1^\times \Psi_2 = 0$$

Pour l'ensemble de toutes les directions nous aurons :

$$\overline{\Sigma}\Phi_x^\times \Phi_x = \frac{1}{\Delta\nu}\overline{\Sigma}[d_{1x}\Psi_1^\times + d_{2x}\Psi_2^\times][d_{1x}\Psi_1 + d_{2x}\Psi_2] = \int \frac{Kd\Omega}{\Delta\nu}(1 - d_x^2) = \frac{K.8\pi}{3\Delta\nu}$$

$$\overline{\Sigma}\Phi_x^\times \Phi_y = \frac{1}{\Delta\nu}\overline{\Sigma}[d_{1x}\Psi_1^\times + d_{2x}\Psi_2^\times][d_{1y}\Psi_1 + d_{2y}\Psi_2] = \int \frac{Kd\Omega}{\Delta\nu}(-d_x d_y) = 0.$$

On voit que nous avons :

$$\overline{\Sigma}(\Phi_x^\times \Phi_x + \Phi_y^\times \Phi_y + \Phi_z^\times \Phi_z) = 8\pi\rho(\nu) = \frac{8\pi K}{\Delta\nu}$$

d'où :

$$K = \rho(\nu)\Delta\nu.$$

On a donc, dans le cas d'une excitation isotrope :

$$\overline{\Sigma}\Phi_x^\times \Phi_x = \overline{\Sigma}\Phi_y^\times \Phi_y = \overline{\Sigma}\Phi_z^\times \Phi_z = \frac{8\pi}{3}\rho(\nu) \qquad \overline{\Sigma}\Phi_x^\times \Phi_y = \ldots = 0$$

et par suite :

$$\overline{\Sigma}\vec{\varphi}^\times . \vec{\varphi} = \overline{\Sigma}(\varphi_x^\times \varphi_x + \varphi_y^\times \varphi_y + \varphi_z^\times \varphi_z) = \Gamma^\times \Gamma M^2 M'^2 \overline{\Sigma}\Phi_x^\times \Phi_x$$
$$= \Gamma^\times \Gamma M^2 M'^2 \frac{8\pi}{3}\rho(\nu)$$

avec :

$$M^2 = |M_x^{nn_1}|^2 + |M_y^{nn_1}|^2 + |M_z^{nn_1}|^2 \quad \text{et} \quad M'^2 = |M_x^{nn_2}|^2 + |M_y^{nn_2}|^2 + |M_z^{nn_2}|^2.$$

Pour un atome placé dans un rayonnement isotrope de densité d'énergie $\rho(\nu)\Delta\nu$ dans la bande $\Delta\nu$, la probabilité Q pour qu'un photon soit émis par unité de temps est donc donnée par :

$$Q = \frac{(2\pi\nu')^3}{3c^3\hbar}(\vec{\varphi}^\times . \vec{\varphi}) = \frac{4(2\pi)^4\nu'^3}{9c^3\hbar}\Gamma^\times \Gamma \rho(\nu) M^2 M'^2.$$

Considérons, d'autre part, les coefficients d'Einstein en raisonnant sur un nombre $\mathfrak{L}_1$ d'atomes dans l'état n_1. Désignons par A et B les coefficients d'Einstein pour l'émission spontanée et l'absorption de photons d'énergie $h\nu$ relatifs au passage entre les états n_1 et n. A' celui pour l'émission de photons d'énergie $h\nu'$ relatif au passage de l'état n à l'état n_2.

On sait que :

$$A = \frac{4(2\pi\nu)^3}{3c^3\hbar}M^2 \qquad B = A\frac{c^3}{8\pi h\nu^3} \qquad A' = \frac{4(2\pi\nu')^3}{3c^3\hbar}M'^2.$$

Etant donné qu'il y a $\mathfrak{L}_1$ atomes dans l'état n_1, calculons le nombre $\mathfrak{L}$ (faible par rapport à $\mathfrak{L}_1$) d'atomes dans l'état n.

Le nombre des passages, pendant le temps dt, de l'état n_1 à l'état n, dans un rayonnement isotrope de densité $\rho(\nu)\Delta\nu$ dans l'intervalle de fréquence $\Delta\nu$ est $\mathfrak{L}_1 B\rho(\nu)dt$.

Si p est la constante liée à la durée de vie à l'état n (comprenant l'effet d'émission spontanée d'un photon avec passage à un quelconque

des états d'énergie inférieure, l'effet d'émission forcée de photons sous l'influence du rayonnement pouvant être négligé si $\rho(\nu)$ est assez faible, comme nous le supposons ici), on aura :

$$\mathfrak{L}_1 B\rho(\nu)dt = \mathfrak{L}pdt$$

et par suite :

$$\mathfrak{L} = \mathfrak{L}_1 \frac{B\rho(\nu)}{p}.$$

Le nombre de photons émis avec passage de n à n_2 sera donc :

$$\mathfrak{L}A'dt = \frac{\mathfrak{L}_1 BA'\rho(\nu)}{p}dt = \mathfrak{L}_1 \frac{4(2\pi)^4\nu'^3}{9c^3h^3p}\rho(\nu)M^2M'^2dt.$$

Or, cette quantité est égale aussi à :

$$\mathfrak{L}_1 Qdt = \mathfrak{L}_1 \frac{4(2\pi)^4\nu'^3}{9c^3\hbar}\Gamma^\times\Gamma\rho(\nu)M^2M'^2dt.$$

On aura donc :

$$\Gamma^\times\Gamma = \frac{1}{\hbar^2 p}.$$

CHAPITRE IV

Résonance d'une composante hyperfine isolée.

Nous avons vu que si les niveaux hyperfins sont séparés par des distances bien supérieures à la largeur naturelle on peut considérer à part les effets de résonance sur les diverses composantes hyperfines de la raie étudiée. Le champ magnétique sépare le niveau N en $2f+1$ niveaux, dont fait partie le niveau n et le niveau N_0 en $2f_0+1$ niveaux dont font partie n_1 et n_2.

Groupons les processus dont l'état initial n_1 est le même. Du fait de la règle de sélection pour Δm, neuf processus sont possibles en général.

Désignons par m le nombre magnétique du niveau n, par m_1 celui du niveau n_1, par m_2 celui du niveau n_2. Les neuf processus se séparent en cinq groupes :

I	avec 1	processus	$m_2-m_1=+2$		avec	$m-m_1=+1$	$m-m_2=-1$
II	» 2	»	$m_2-m_1=+1$	1	»	$m-m_1=0$	$m-m_2=-1$
				et 1	»	$m-m_1=+1$	$m-m_2=0$
III	» 3	»	$m_2-m_1=0$	1	»	$m-m_1=-1$	$m-m_2=-1$
				et 1	»	$m-m_1=0$	$m-m_2=0$
				et 1	»	$m-m_1=+1$	$m-m_2=+1$
IV	» 2	»	$m_2-m_1=-1$	1	»	$m-m_1=-1$	$m-m_2=0$
				et 1	»	$m-m_1=0$	$m-m_2=+1$
V	» 1	»	$m_2-m_1=-2$		»	$m-m_1=-1$	$m-m_2=+1$

D'après ce que nous avons dit en général, les processus à l'intérieur d'un même groupe présentent une certaine cohérence de phase et doivent être traités en même temps. Leurs φ_k doivent être additionnés avant que soient formées les quantités quadratiques $\varphi_k^{\times} \varphi_{k'}$. Les processus appartenant à des groupes différents qui sont sans cohérence de phase sont à traiter indépendamment. Les quantités quadratiques $\varphi_k^{\times} \varphi_{k'}$ doivent être additionnées ultérieurement.

Désignons par $W_{(m)}$ l'énergie du niveau excité n de nombre quantique m, nous aurons :

Pour le groupe I : $m_2 = m_1 + 2$, $m = m_1 + 1$:

$$\varphi_a = \Gamma \,|\, M^{NN_0} \,|^2 \Phi_b b_{(m_1+1)} a_{(m_1+1)} \exp\left[i \frac{W_{(m_1+1)}}{\hbar} (t_2 - t_1) \right] \quad \varphi_z = 0 \quad \varphi_b = 0.$$

Pour le groupe II : $m_2 = m_1 + 1$, $m = m_1$ ou $m_1 + 1$.

En ajoutant les φ des deux processus on a :

$$\varphi_a = \Gamma \,|\, M^{NN_0} \,|^2 \Phi_z z_{(m_1)} a_{(m_1)} \exp\left[i \frac{W_{(m_1)}}{\hbar} (t_2 - t_1) \right]$$

$$\varphi_z = \Gamma \,|\, M^{NN_0} \,|^2 \Phi_b b_{(m_1+1)} z_{(m_1+1)} \exp\left[i \frac{W_{(m_1+1)}}{\hbar} (t_2 - t_1) \right] \quad \varphi_b = 0.$$

Pour le groupe III : $m_2 = m_1$, $m = m_1 - 1$ ou m_1 ou $m_1 + 1$.

En ajoutant les φ des trois processus on a :

$$\varphi_a = \Gamma \,|\, M^{NN_0} \,|^2 \Phi_a a^2_{(m_1-1)} \exp\left[i \frac{W_{(m_1-1)}}{\hbar} (t_2 - t_1) \right]$$

$$\varphi_z = \Gamma \,|\, M^{NN_0} \,|^2 \Phi_z z^2_{(m_1)} \exp\left[i \frac{W_{(m_1)}}{\hbar} (t_2 - t_1) \right]$$

$$\varphi_b = \Gamma \,|\, M^{NN_0} \,|^2 \Phi_b b^2_{(m_1+1)} \exp\left[i \frac{W_{(m_1+1)}}{\hbar} (t_2 - t_1) \right].$$

Pour le groupe IV : $m_2 = m_1 - 1$, $m = m_1 - 1$ ou m_1.

En ajoutant les φ des deux processus on a :

$$\varphi_a = 0 \quad \varphi_z = \Gamma \,|\, M^{NN_0} \,|^2 \Phi_a a_{(m_1-1)} z_{(m_1-1)} \exp\left[i \frac{W_{(m_1-1)}}{\hbar} (t_2 - t_1) \right]$$

$$\varphi_b = \Gamma \,|\, M^{NN_0} \,|^2 \Phi_z z_{(m_1)} b_{(m_1)} \exp\left[i \frac{W_{(m_1)}}{\hbar} (t_2 - t_1) \right].$$

Enfin pour le groupe V : $m_2 = m_1 - 2$, $m = m_1 - 1$.

$$\varphi_a = \varphi_z = 0 \quad \varphi_b = \Gamma \,|\, M^{NN_0} \,|^2 \Phi_a a_{(m_1-1)} b_{(m_1-1)} \exp\left[i \frac{W_{(m_1-1)}}{\hbar} (t_2 - t_1) \right].$$

Nous avons vu que $W_{(m)} = W_N + mg\mu_B$, $H = W_N + mg\omega_H \hbar$, W_N étant l'énergie du niveau N en l'absence du champ, c'est-à-dire de tous les niveaux n dans ces conditions.

g = facteur de Landé, μ_B = le magnéton de Bohr,
H = le champ magnétique, ω_H = vitesse angulaire de Larmor.

$$\omega_H = \frac{\mu_B H}{\hbar} = \frac{e}{2m_0c} . H.$$

Posons : $t_2 - t_1 = \tau$. Nous aurons pour l'ensemble des processus à mêmes niveaux de départ n_1 et de même durée de vie τ à l'état excité :

$$\Sigma\varphi_a^\times \varphi_a = \Gamma^\times\Gamma \mid M^{NN_0} \mid^4 \left\{ \Phi_a^\times \Phi_a a^4_{(m_1-1)} + \Phi_z^\times \Phi_z \varepsilon^2_{(m_1)} a^2_{(m_1)} + \Phi_b^\times \Phi_b b^2_{(m_1+1)} a^2_{(m_1+1)} \right\}$$

$$\Sigma\varphi_z^\times \varphi_z = \Gamma^\times\Gamma \mid M^{NN_0} \mid^4 \left\{ \Phi_a^\times \Phi_a a^2_{(m_1-1)} \varepsilon^2_{(m_1-1)} + \Phi_z^\times \Phi_z \varepsilon^4_{(m_1)} + \Phi_b^\times \Phi_b b^2_{(m_1+1)} \varepsilon^2_{(m_1+1)} \right\}$$

$$\Sigma\varphi_b^\times \varphi_b = \Gamma^\times\Gamma \mid M^{NN_0} \mid^4 \left\{ \Phi_a^\times \Phi_a a^2_{(m_1-1)} b^2_{(m_1-1)} + \Phi_z^\times \Phi_z \varepsilon^2_{(m_1)} b^2_{(m_1)} + \Phi_b^\times \Phi_b b^4_{(m_1+1)} \right\}$$

$$\Sigma\varphi_a^\times \varphi_b = \Gamma^\times\Gamma \mid M^{NN_0} \mid^4 \Phi_a^\times \Phi_b a^2_{(m_1-1)} b^2_{(m_1+1)} \exp\left[i2g\omega_H\tau\right]$$

$$\Sigma\varphi_z^\times \varphi_b = \Gamma^\times\Gamma \mid M^{NN_0} \mid^4 \left\{ \Phi_z^\times \Phi_b b^2_{(m_1+1)} \varepsilon^2_{(m_1)} + \Phi_a^\times \Phi_z \varepsilon_{(m_1)} b_{(m_1)} a_{(m_1-1)} \varepsilon_{(m_1-1)} \right\} \exp\left[ig\omega_H\tau\right]$$

$$\Sigma\varphi_a^\times \varphi_z = \Gamma^\times\Gamma \mid M^{NN_0} \mid^4 \left\{ \Phi_z^\times \Phi_b b_{(m_1+1)} \varepsilon_{(m_1+1)} \varepsilon_{(m_1)} a_{(m_1)} + \Phi_a^\times \Phi_z \varepsilon^2_{(m_1)} a^2_{(m_1-1)} \right\} \exp\left[ig\omega_H\tau\right].$$

Ces résultats sont valables pour un seul atome dans l'état n_1.

Mais s'il y a $\mathfrak{L}_0$ atomes de l'isotope en question qui sont soumis au rayonnement, il faudra multiplier par $\frac{\mathfrak{L}_0}{2f_0+1} = \frac{\mathfrak{L}_0}{2i+1}$, nombre de ceux qui parmi eux se trouvent dans l'état n_1.

Pour avoir les résultats pour l'ensemble de la raie, il faudra ensuite, d'une part, faire la moyenne pour les diverses valeurs de τ (loi de probabilité en $p \exp(-p\tau)d\tau$ et, d'autre part, sommer pour tous les niveaux n_1 ce qui revient à dire pour toutes les valeurs possibles de m_1. Nous utiliserons les notations suivantes :

$$F_2 = \int_0^\infty p \exp(-p\tau) \exp(i2g\omega_H\tau) d\tau = \frac{p}{p - i2g\omega_H} = \frac{1 + i\frac{2g\omega_H}{p}}{1 + \left(\frac{2g\omega_H}{p}\right)^2}.$$

$$F_1 = \int_0^\infty p \exp(-p\tau) \exp(ig\omega_H\tau) d\tau = \frac{p}{p - ig\omega_H} = \frac{1 + i\frac{g\omega_H}{p}}{1 + \left(\frac{g\omega_H}{p}\right)^2}.$$

$$K = \Gamma^\times\Gamma \mid \mathcal{M} \mid^4$$

et par suite :

$$\Gamma^{\times}\Gamma \mid M^{NN_0} \mid^4 = \Gamma^{\times}\Gamma \mid \mathcal{M} \mid^4 F^4 = KF^4.$$

K ne dépend pas de l'isotope ni des niveaux hyperfins N mais seulement des niveaux fins $\mathcal{N}$.

Enfin :

$$K_1 = \sum_{m_1} a^4_{(m_1-1)} = \sum_{m_1} b^4_{(m_1+1)} = \sum_{m_1} a^4_{(m_1)} = \sum_{m_1} b^4_{(m_1)}$$

$$K_2 = \sum_{m_1} a^2_{(m_1-1)} b^2_{(m_1-1)} = \sum_{m_1} a^2_{(m_1+1)} b^2_{(m_1+1)} = \sum_{m_1} a^2_{(m_1)} b^2_{(m_1)}$$

$$K_3 = \sum_{m_1} z^4_{(m_1)}$$

$$K_4 = \sum_{m_1} a^2_{(m_1)} z^2_{(m_1)} = \sum_{m_1} b^2_{(m_1)} z^2_{(m_1)} = \sum_{m_1} a^2_{(m_1-1)} z^2_{(m_1-1)} = \sum_{m_1} b^2_{(m_1+1)} z^2_{(m_1+1)}$$

$$K_5 = \sum_{m_1} a^2_{(m_1-1)} b^2_{(m_1+1)}$$

$$K_6 = \sum_{m_1} b^2_{(m_1+1)} z^2_{(m_1)} = \sum_{m_1} z^2_{(m_1)} a^2_{(m_1-1)}$$

$$K_7 = \sum_{m_1} z_{(m_1)} b_{(m_1)} a_{(m_1-1)} z_{(m_1-1)} = \sum_{m_1} b_{(m_1+1)} z_{(m_1+1)} a_{(m_1)} z_{(m_1)}$$

$$K_0 = \sum_{m_1} a^2_{(m_1)} = \sum_{m_1} b^2_{(m_1)} = \sum_{m_1} z^2_{(m_1)}.$$

Selon les valeurs de $f - f_0$ et de f on aura pour les K_i les expressions suivantes :

	$f-f_0=+1$	$f-f_0=0$	$f-f_0=-1$
K_1	$12f^2-2$	$4f^2+4f+2$	$12f^2+24f+10$
K_2	$2f^2-5f+3=(f-1)(2f-3)$	$4f^2+4f-3=(2f-1)(2f+3)$	$2f^2+9f+10=(f+2)(2f+5)$
K_3	$8f^2+2$	$6f^2+6f-2$	$8f^2+16f+10$
K_4	$6f^2-5f-1=(f-1)(6f+1)$	$2f^2+2f+1$	$6f^2+17f+10=(f+2)(6f+5)$
K_5	$2f^2+5f+3=(f+1)(2f+3)$	$4f^2+4f-3=(2f-1)(2f+3)$	$2f^2-f=f(2f-1)$
K_6	$6f^2+5f-1=(f+1)(6f-1)$	$2f^2+2f+1$	$6f^2+7f=f(6f+7)$
K_7	$-4f^2+4=-4(f-1)(f+1)$	$2f^2+2f-4=2(f-1)(f+2)$	$-4f^2-8f=-4f(f+2)$
K_0	10	10	10
	$\frac{(2f+1)f(2f-1)}{30}$	$\frac{(2f+1)f(f+1)}{30}$	$\frac{(2f+1)(f+1)(2f+3)}{30}$

La dernière ligne est un facteur par lequel on doit multiplier tous les éléments de la colonne correspondante.

Voici le tableau des K_i et de F^4 pour les raies relatives aux passages f, f_0 pour diverses valeurs de i, $j = 1$, $j_0 = 0$, $f_0 = i$.

f / f_0	1 / 0	3/2 / 1/2	1/2 / 1/2	5/2 / 3/2	3/2 / 3/2	1/2 / 3/2	7/2 / 5]2	5/2 / 5/2	3/2 / 5/2
K_1	1	10	2/8	146	34/4	10	812	518/8	146
K_2	0	0	0	6	24/4	6	56	448/8	56
K_3	1	8	1/8	104	41/4	8	560	707/8	104
K_4	0	2	1/8	48	17/4	8	308	259/8	98
K_5	1	6	0	56	24/4	0	252	448/8	6
K_6	1	8	1/8	98	17/4	2	504	259/8	48
K_7	0	− 2	− 1/8	− 42	7/4	− 2	− 252	189/8	− 42
K_0	1	4	4/8	20	20/4	4	56	140/8	20
F^4	1	1/9	16/9	1/100	1/(15)²	1/36	1/(21)²	16/(35)²	1/(15)²

Pour $\mathfrak{L}_0$ atomes soumis au rayonnement, on obtient les formules suivantes où les sommations ont été faites pour les divers états n_1, les diverses valeurs de τ et les $\Phi_K^\times \Phi_K$ remplacés par $\overline{\Sigma}\Phi_K^\times \Phi_{K'}$ pour comprendre le cas plus général où l'excitation n'est pas effectuée par un faisceau unique de lumière purement polarisée.

$$\overline{\Sigma}\varphi_a^\times \varphi_a = \frac{\mathfrak{L}_0 K F^4}{2i+1} \left\{ K_1 \overline{\Sigma}\Phi_a^\times \Phi_a + K_4 \overline{\Sigma}\Phi_z^\times \Phi_z + K_2 \overline{\Sigma}\Phi_b^\times \Phi_b \right\}$$
$$\overline{\Sigma}\varphi_z^\times \varphi_z = \quad » \quad \left\{ K_4 \overline{\Sigma}\Phi_a^\times \Phi_a + K_3 \overline{\Sigma}\Phi_z^\times \Phi_z + K_4 \overline{\Sigma}\Phi_b^\times \Phi_b \right\}$$
$$\overline{\Sigma}\varphi_b^\times \varphi_b = \quad » \quad \left\{ K_2 \overline{\Sigma}\Phi_a^\times \Phi_a + K_4 \overline{\Sigma}\Phi_z^\times \Phi_z + K_1 \overline{\Sigma}\Phi_b^\times \Phi_b \right\}$$
$$\overline{\Sigma}\varphi_a^\times \varphi_b = \quad » \quad K_5 \overline{\Sigma}\Phi_a^\times \Phi_b F_2$$
$$\overline{\Sigma}\varphi_z^\times \varphi_b = \quad » \quad \left\{ K_6 \overline{\Sigma}\Phi_z^\times \Phi_b + K_7 \overline{\Sigma}\Phi_a^\times \Phi_z \right\} F_1$$
$$\overline{\Sigma}\varphi_a^\times \varphi_z = \quad » \quad \left\{ K_7 \overline{\Sigma}\Phi_z^\times \Phi_b + K_6 \overline{\Sigma}\Phi_a^\times \Phi_z \right\} F_1.$$

Il est commode pour les applications de revenir aux quantités φ et Φ avec les indices x, y, z.

Séparons, d'autre part, dans F_1 et F_2, les parties réelles et imaginaires pures :

$$F_1 = F_1' + iF_1'' \qquad F_2 = F_2' + iF_2''$$

Après des calculs un peu longs, mais sans difficultés, nous aurons :

$$\overline{\Sigma}\varphi_x^\times \varphi_x = \frac{\mathfrak{L}_0 K F^4}{2i+1}\Big\{ \frac{K_1+K_2+K_5F_2'}{2}\overline{\Sigma}\Phi_x^\times\Phi_x + \frac{K_1+K_2-K_5F_2'}{2}\overline{\Sigma}\Phi_y^\times\Phi_y + K_4\overline{\Sigma}\Phi_z^\times\Phi_z - \frac{K_5}{2}F_2''(\overline{\Sigma}\Phi_x^\times\Phi_y + \overline{\Sigma}\Phi_y^\times\Phi_x)\Big\}$$

$$\overline{\Sigma}\varphi_y^\times \varphi_y = \text{»} \Big\{ \frac{K_1+K_2-K_5F_2'}{2}\overline{\Sigma}\Phi_x^\times\Phi_x + \frac{K_1+K_2+K_5F_2'}{2}\overline{\Sigma}\Phi_y^\times\Phi_y + K_4\overline{\Sigma}\Phi_z^\times\Phi_z + \frac{K_5}{2}F_2''(\overline{\Sigma}\Phi_x^\times\Phi_y + \overline{\Sigma}\Phi_y^\times\Phi_x)\Big\}$$

$$\overline{\Sigma}\varphi_z^\times \varphi_z = \text{»} \Big\{ K_4\overline{\Sigma}\Phi_x^\times\Phi_x + K_4\overline{\Sigma}\Phi_y^\times\Phi_y + K_3\overline{\Sigma}\Phi_z^\times\Phi_z \Big\}$$

$$\overline{\Sigma}\varphi_x^\times \varphi_y = \text{»} \Big\{ \frac{K_5}{2}F_2''(\overline{\Sigma}\Phi_x^\times\Phi_x - \overline{\Sigma}\Phi_y^\times\Phi_y) + \frac{K_1-K_2+K_5F_2'}{2}\overline{\Sigma}\Phi_x^\times\Phi_y + \frac{K_2-K_1+K_5F_2'}{2}\overline{\Sigma}\Phi_y^\times\Phi_x \Big\}$$

$$\overline{\Sigma}\varphi_y^\times \varphi_z = \text{»} \Big\{ K_6F_1'\overline{\Sigma}\Phi_y^\times\Phi_z + K_7F_1'\overline{\Sigma}\Phi_z^\times\Phi_y + K_7F_1''\overline{\Sigma}\Phi_z^\times\Phi_x + K_6F_1''\overline{\Sigma}\Phi_x^\times\Phi_z \Big\}$$

$$\overline{\Sigma}\varphi_z^\times \varphi_x = \text{»} \Big\{ K_6F_1'\overline{\Sigma}\Phi_z^\times\Phi_x + K_7F_1'\overline{\Sigma}\Phi_x^\times\Phi_z - K_7F_1''\overline{\Sigma}\Phi_y^\times\Phi_z - K_6F_1''\overline{\Sigma}\Phi_z^\times\Phi_y \Big\}$$

Sous cette forme nous allons pouvoir prévoir facilement des relations très générales entre les K_i, qu'il nous sera facile de vérifier.

Supposons, en effet, le champ magnétique nul :

$$\omega_H = 0 \qquad F_1' = F_2' = 1 \qquad F_1'' = F_2'' = 0.$$

Les formules deviennent :

$$\overline{\Sigma}\varphi_x^\times \varphi_x = \frac{\mathfrak{L}_0 K F^4}{2i+1}\Big\{ \frac{K_1+K_2+K_5}{2}\overline{\Sigma}\Phi_x^\times\Phi_x + \frac{K_1+K_2-K_5}{2}\overline{\Sigma}\Phi_y^\times\Phi_y + K_4\overline{\Sigma}\Phi_z^\times\Phi_z \Big\}$$

$$\overline{\Sigma}\varphi_y^\times \varphi_y = \text{»} \Big\{ \frac{K_1+K_2-K_5}{2}\overline{\Sigma}\Phi_x^\times\Phi_x + \frac{K_1+K_2+K_5}{2}\overline{\Sigma}\Phi_y^\times\Phi_y + K_4\overline{\Sigma}\Phi_z^\times\Phi_z \Big\}$$

$$\overline{\Sigma}\varphi_z^\times \varphi_z = \text{»} \Big\{ K_4\Sigma\Phi_x^\times\Phi_x + K_4\overline{\Sigma}\Phi_y^\times\Phi_y + K_3\overline{\Sigma}\Phi_z^\times\Phi_z \Big\}$$

$$\overline{\Sigma}\varphi_x^\times \varphi_y = \text{»} \Big\{ \frac{K_1-K_2+K_5}{2}\overline{\Sigma}\Phi_x^\times\Phi_y + \frac{K_2-K_1+K_5}{2}\overline{\Sigma}\Phi_y^\times\Phi_x \Big\}$$

$$\overline{\Sigma}\varphi_y^\times \varphi_z = \text{»} \Big\{ K_6\overline{\Sigma}\Phi_y^\times\Phi_z + K_7\overline{\Sigma}\Phi_z^\times\Phi_y \Big\}$$

$$\overline{\Sigma}\varphi_z^\times \varphi_x = \text{»} \Big\{ K_6\overline{\Sigma}\Phi_z^\times\Phi_x + K_7\overline{\Sigma}\Phi_x^\times\Phi_z \Big\}.$$

Comme du fait de l'absence du champ magnétique, les axes x, y, z doivent jouer des rôles symétriques, on doit avoir à partir des trois premières équations :

$$(K_1 + K_2 + K_5) = 2K_3 \qquad (K_1 + K_2 - K_5) = 2K_4$$

et des trois dernières :

$$(K_1 - K_2 + K_5) = 2K_6 \qquad (K_2 - K_1 + K_5) = 2K_7.$$

Ces formules expriment tous les K_i en fonction de K_1, K_2, K_5.

CHAPITRE V

Prévisions théoriques dans le cas d'une excitation avec symétrie axiale (Cas A′ et A).

Les expériences ont été faites dans le cas, que nous désignerons par cas A′, où le faisceau excitateur, se propageant selon l'axe des z (direction du champ magnétique uniforme et constant dans lequel se trouve l'atome) est non polarisé. Dans ce cas :

$$\overline{\Sigma}\Phi_x^{\times}\Phi_x = \overline{\Sigma}\Phi_y^{\times}\Phi_y = 4\pi\rho(\nu)$$

les autres :

$$\overline{\Sigma}\Phi_k\Phi_l = 0$$

on vérifie :

$$\overline{\Sigma}\vec{\Phi}^{\times}\vec{\Phi} = 8\pi\rho(\nu).$$

Nous avons écrit $\rho(\nu)$ pour rappeler que si $\rho(\nu)$ est constant au voisinage de la fréquence de chaque composante hyperfine de la raie fine en expérience, $\rho(\nu)$ peut varier avec la composante hyperfine et avec l'isotope, dans le cas où on travaille avec un mélange d'isotopes. Les formules du chapitre précédent donnent alors pour chaque composante hyperfine et pour $\mathfrak{L}_0$ atomes de cet isotope dans l'état N_0 :

$$\overline{\Sigma}\varphi_x^{\times}\varphi_x = \frac{\mathfrak{L}_0 K F^4}{2i+1}(K_1 + K_2)4\pi\rho(\nu) \qquad \overline{\Sigma}\varphi_x^{\times}\varphi_y = 0$$
$$\overline{\Sigma}\varphi_y^{\times}\varphi_y = \frac{\mathfrak{L}_0 K F^4}{2i+2}(K_1 + K_2)4\pi\rho(\nu) \qquad \overline{\Sigma}\varphi_y^{\times}\varphi_z = 0$$
$$\overline{\Sigma}\varphi_z^{\times}\varphi_z = \frac{\mathfrak{L}_0 K F^4}{2i+1}\, 2K_4 4\pi\rho(\nu) \qquad \overline{\Sigma}\varphi_z^{\times}\varphi_x = 0.$$

En effectuant l'observation d'un faisceau se propageant selon l'axe des y, les directions $\vec{d'_1}$ et $\vec{d'_2}$ étant les directions des axes des x et des

on aura, pour l'ensemble des composantes hyperfines et pour un mélange d'isotopes :

$$p_1' = \frac{X}{I} = \frac{\overline{\Sigma}\varphi_x^{\times}\varphi_x - \overline{\Sigma}\varphi_z^{\times}\varphi_z}{\overline{\Sigma}\varphi_x^{\times}\varphi_x + \overline{\Sigma}\varphi_z^{\times}\varphi_z} = \frac{\sum\frac{\mathcal{L}_0}{2i+1}\Sigma F^4(K_1+K_2-2K_4)\rho(\nu)}{\sum\frac{\mathcal{L}_0}{2i+1}\Sigma F^4(K_1+K_2+2K_4)\rho(\nu)}$$

$$p_2' = \frac{Y}{I} = 0 \qquad p_3' = \frac{Z}{I} = 0$$

où $\mathcal{L}_0$ représente le nombre d'atomes d'un certain isotope dont le noyau a le spin i, le premier Σ se rapportant aux divers isotopes du mélange, le second Σ aux diverses composantes hyperfines pour un isotope donné. Ecrivons les formules en introduisant K_1, K_2 et K_5 au lieu de K_1, K_2 et K_4, on aura puisque $2K_4 = K_1 + K_2 + K_5$:

$$K_1 + K_2 - 2K_4 = K_5 \qquad \text{et} \qquad K_1 + K_2 + 2K_4 = 2(K_1+K_2) - K_5$$

$$p_1' = \frac{\sum\frac{\mathcal{L}_0}{2i+1}\Sigma F^4 K_5\rho(\nu)}{\sum\frac{\mathcal{L}_0}{2i+1}\Sigma F^4[2(K_1+K_2)-K_5]\rho(\nu)}.$$

Bien que ce ne soit pas le dispositif expérimental adopté, nous pouvons nous imaginer utiliser (cas A) un faisceau excitateur se propageant selon l'axe x (par exemple) et polarisé rectilignement selon l'axe des z, alors seul $\overline{\Sigma}\Phi_z^{\times}\Phi_z = 8\pi\rho(\nu)$ serait $\neq 0$. On observerait un faisceau émis dans la direction de l'axe des y, la direction $\overrightarrow{d_1'}$ étant celle de l'axe des z, la direction $\overrightarrow{d_2'}$ celle de l'axe des x. On aurait pour chaque composante hyperfine :

$$\overline{\Sigma}\varphi_x^{\times}\varphi_x = \frac{\mathcal{L}_0}{2i+1}KF^4K_4 8\pi\rho(\nu) \qquad \overline{\Sigma}\varphi_x^{\times}\varphi_y = 0$$
$$\overline{\Sigma}\varphi_y^{\times}\varphi_y = \frac{\mathcal{L}_0}{2i+1}KF^4K_4 8\pi\rho(\nu) \qquad \overline{\Sigma}\varphi_y^{\times}\varphi_z = 0$$
$$\overline{\Sigma}\varphi_z^{\times}\varphi_z = \frac{\mathcal{L}_0}{2i+1}KF^4K_3 8\pi\rho(\nu) \qquad \overline{\Sigma}\varphi_z^{\times}\varphi_x = 0.$$

Comme le cas A′, le cas A ne fait pas intervenir la valeur du champ magnétique ce qui est caractéristique des cas où l'excitation (dipolaire) présente la symétrie axiale (celle du champ magnétique). On a alors :

$$p_1 = \frac{X}{I} = \frac{\overline{\Sigma}\varphi_z^{\times}\varphi_z - \overline{\Sigma}\varphi_x^{\times}\varphi_x}{\overline{\Sigma}\varphi_z^{\times}\varphi_z + \overline{\Sigma}\varphi_x^{\times}\varphi_x} = \frac{\sum\frac{\mathcal{L}_0}{2i+1}\Sigma F^4(K_3-K_4)\rho(\nu)}{\sum\frac{\mathcal{L}_0}{2i+1}\Sigma F^4(K_3+K_4)\rho(\nu}$$

$$p_2 = \frac{Y}{I} = 0 \qquad p_3 = \frac{Z}{I} = 0$$

on peut y remplacer $K_3 - K_4$ par K_5 et $K_3 + K_4$ par $K_1 + K_2$, on a :

$$p_1 = \frac{\sum \frac{\mathfrak{L}_0}{2i+1} \Sigma F^4 K_5 \rho(\nu)}{\sum \frac{\mathfrak{L}_0}{2i+1} \Sigma F^4 (K_1 + K_2) \rho(\nu)}.$$

On peut vérifier sur ces formules une relation bien connue entre p_1 et p_1'.

Nous avons en effet :

$$\frac{1}{p_1'} = \frac{\sum \frac{\mathfrak{L}_0}{2i+1} \Sigma F^4 [2(K_1+K_2) - K_5] \rho(\nu)}{\sum \frac{\mathfrak{L}_0}{2i+1} \Sigma F^4 K_5 \rho(\nu)} = 2 \frac{\sum \frac{\mathfrak{L}_0}{2i+1} \Sigma F^4 (K_1+K_2) \rho(\nu)}{\sum \frac{\mathfrak{L}_0}{2i+1} \Sigma F^4 K_5 \rho(\nu)} - 1 = \frac{2}{p_1} - 1.$$

Occupons-nous de p_1'. Pour un isotope séparé, nous aurons dès que $i \geqslant 1$, trois composantes hyperfines de la raie fine $j = 1 \rightarrow j = 0$ et nous observerons ce qui est relatif à l'ensemble de ces trois raies :

$$p_1' = \frac{\Sigma F^4 K_5 \rho(\nu)}{\Sigma F^4 [2(K_1 + K_2) - K_5] \rho(\nu)} \qquad \begin{cases} \rho(\nu) = \rho_1 \text{ pour } f = i + 1 \\ \rho(\nu) = \rho_2 \quad \text{»} \quad f = i \\ \rho(\nu) = \rho_3 \quad \text{»} \quad f = i - 1. \end{cases}$$

Pour $i = 0$ nous n'aurons que ρ_1.

Pour $i = 1/2$ nous n'aurons que ρ_1 et ρ_2.

Selon les valeurs relatives de ρ_1, ρ_2, ρ_3, p_1' variera entre la plus grande et la plus petite des valeurs de $\frac{K_5}{2(K_1 + K_2) - K_5}$.

Ce fait peut se démontrer de la façon suivante. La quantité $C = \frac{\Sigma A_i x_i}{\Sigma B_i x_i}$, où les B_i sont > 0 et les $x_i \geqslant 0$, est comprise entre la plus grande et la plus petite des quantités $\frac{A_i}{B_i}$ ou égale à l'une de ces quantités.

En effet on ne peut avoir $C < \frac{A_i}{B_i}$ puisqu'on aurait alors $CB_i < A_i$, $CB_i x_i < A_i x_i$, $C \Sigma B_i x_i < \Sigma A_i x_i$ et par suite $C < \frac{\Sigma A_i x_i}{\Sigma B_i x_i} = C$. De même on montrerait que l'on ne peut avoir $C > \frac{A_i}{B_i}$ puisqu'on aurait $C > \frac{\Sigma A_i x_i}{\Sigma B_i x_i} = C$ or ici $B_i = 2(K_1 + K_2) - K_5 = K_1 + K_2 + 2K_4 > 0$ puisque d'après leur définition K_1, K_2 et K_4 sont positifs comme sommes de carrés.

Pour un mélange d'isotopes et en particulier le mélange naturel, p_1' dépendra des valeurs relatives des $\rho(\nu)$ pour les diverses composantes et les divers isotopes.

Cas du cadmium. — Les isotopes de nombre de masse pair 116, 114, 112, 110, 108, 106 ont un spin $i = 0$. Les deux isotopes impairs 113

et 111 ont un spin 1/2. Dans le mélange naturel, ils se trouvent avec les premiers dans le rapport $r/(1-r)$ avec $r=0,25$.

Pour chacun des isotopes avec $i=0$ on a une seule composante hyperfine avec :

$$f=1 \quad K_1=1 \quad K_2=0 \quad K_5=1 \quad 2(K_1+K_2)-K_5=1 \quad F^4=1.$$

D'où $p_1'=1$ la polarisation observée doit être totale.

Pour ceux avec $i=1/2$, $f_0=\frac{1}{2}$ on a deux composantes hyperfines l'une avec $f=3/2$, $\rho(\nu)=\rho_1$ et l'autre avec $f=1/2$, $\rho(\nu)=\rho_2$.
Pour la première :

$$K_1=10 \quad K_2=0 \quad K_5=6 \quad F^4=1/9 \quad 2(K_1+K_2)-K_5=14.$$

Pour la seconde :

$$K_1=2/8 \quad K_2=0 \quad K_5=0 \quad F^4=16/9 \quad 2(K_1+K_2)-K_5=1/2$$

on en tire :

$$p_1'=\frac{(1/9).6\rho_1+0\rho_2}{1/9.14\rho_1+(16/9)(4/8)\rho_2}=\frac{3\rho_1}{7\rho_1+4\rho_2}$$

p_1' pourra varier entre $3/7=0,43$ pour $\rho_2=0$ et 0 pour $\rho_1=0$.

Pour $\rho_1=\rho_2$, $p_1'=3/11=0,27$.

En ce qui concerne le mélange naturel des isotopes ou un mélange avec r quelconque, nous supposerons que les fréquences des composantes hyperfines ne dépendent que du spin de l'isotope. Désignant par ρ_0 le $\rho(\nu)$ relatif aux isotopes de spin nul, ρ_1 et ρ_2 étant réservés aux isotopes de spin $=1/2$, on aura :

$$p_1'=\frac{(1-r)\rho_0+\frac{r}{2}\cdot\frac{6}{9}\rho_1}{(1-r)\rho_0+\frac{r}{2}\left(\frac{14}{9}\rho_1+\frac{8}{9}\rho_2\right)}=\frac{(1-r)\rho_0+\frac{r}{3}\rho_1}{(1-r)\rho_0+r\left(\frac{7}{9}\rho_1+\frac{4}{9}\rho_2\right)}.$$

Pour $\rho_0=\rho_1=\rho_2$ (excitation par raie large).

$$p_1'=\frac{1-r+\frac{r}{3}}{1-r+r\frac{11}{9}}$$

$$p_1'=0,78 \qquad \text{pour} \qquad r=0,25.$$

On peut supposer aussi pour les ρ, d'autres valeurs relatives, ce qui va donner un p_1' plus élevé. Si dans la raie excitatrice la composante $3/2\rightarrow 1/2$ due aux atomes de spin $=1/2$ se confond avec la raie $1\rightarrow 0$, due aux atomes de spin $=0$, mais est tout à fait détachée de la composante $1/2\rightarrow 1/2$ due aux atomes de spin $=1/2$, on pourra supposer

$\rho_0 = \rho_1 \neq \rho_2$. D'autre part du fait que dans la source excitatrice les niveaux supérieurs sont également occupés et qu'il y a quatre niveaux avec $f = 3/2$ contre deux niveaux avec $f = 1/2$, les composantes 0, 1, 2 doivent avoir des intensités totales $\int \rho(\nu) d\nu$ proportionnelles à $1 - r'$, $r'4/6$, $r'2/6$, r' se rapportant au mélange dans la source. Si les composantes 0 et 1 d'une part et 2 d'autre part s'étalent en courbe rectangle sur la même largeur spectrale on aura, la vapeur dans la source étant du cadmium naturel avec $r' = 0,25$:

$$\rho_1 = \rho_0 = C(1 - r' + r'2/3) \quad \rho_2 = Cr'/3$$

$$\rho_2/\rho_0 = \frac{r'/3}{1 - r'/3} = \frac{r'}{3 - r'} = \frac{0,25}{2,75} = \frac{1}{11} = 0,09$$

$$p'_1 = \frac{1 - r + r/3}{1 - r + r\frac{7}{9} + r\frac{4}{9,11}} = \frac{1 - 2r/3}{1 - \frac{2r}{11}}.$$

D'après les données spectroscopiques l'excitation par raie large serait le cas pour la raie 2 288 A° tandis que celle avec $\rho_1/\rho_0 = 1$; $\rho_2/\rho_0 = 0,09$ serait celui pour la raie 3 261 A°. Pour cette raie et dans ces conditions d'excitation on doit donc prévoir pour p'_1 selon le métal du tube à résonance.

Métal	r	p'_1
Cd naturel	0,25	0,873
Cd 114	0	1
Cd 111 ou 113	1	0,407

Cas du zinc. — Les isotopes de nombre de masse pair 70, 68, 66, 64 ont un spin nul. Il y a un seul isotope impair, l'isotope 67, en proportion 0,041. Son spin est 5/2.

Pour le spin $= 0$ on aura le même résultat que pour le Cd $p'_1 = 1$. Pour l'isotope de spin $= 5/2$ on aura :

$$p'_1 = \frac{5^2.252\rho_1 + 3^2.2.448\rho_2 + 7^2.6\rho_3}{5^2.1\,484\rho_1 + 3^2.2.1\,484\rho_2 + 7^2.398\rho_3}$$

pour :

$$\rho_2 = \rho_3 = 0 \qquad p'_1 = 0,170$$
$$\rho_1 = \rho_3 = 0 \qquad p'_1 = 0,302$$
$$\rho_1 = \rho_2 = 0 \qquad p'_1 = 0,015.$$

Dans le cas général p'_1 pourra avoir toutes les valeurs entre 0,302 et 0,015.

Pour $\rho_1 = \rho_2 = \rho_3$ on aura $p_1' = 0{,}176$.

Pour le mélange naturel et excitation par raie large $\rho_0 = \rho_1 = \rho_2 = \rho_3$, on aura à utiliser la formule :

$$p_1' = \frac{(1-r)\rho_0 + (r/66\,150)[6\,300\rho_1 + 8\,064\rho_2 + 294\rho_3]}{(1-r)\rho_0 + (r/66\,150)[37\,100\rho_1 + 26\,712\rho_2 + 19\,502\rho_3]}$$

Avec $r = 0{,}041$ on obtient $p_1' = 0{,}96$.

CHAPITRE VI

Prévisions théoriques dans le cas d'une excitation sans symétrie axiale (Cas B).

Un des cas les plus simples d'excitation sans symétrie axiale est celui où $\overline{\Sigma}\Phi_x^\times \Phi_x$ est seul $\neq 0$ (Cas B).

Faisceau excitateur selon l'axe des y, polarisé rectilignement suivant l'axe des x. L'observation s'effectue sur un faisceau se propageant selon l'axe des z (le champ magnétique) et les directions $\overrightarrow{d_1'}$ et $\overrightarrow{d_2'}$ pour le faisceau observé seront les axes x et y. On aura : $\overline{\Sigma}\Phi_x^\times \Phi_x = 8\pi\rho(\nu)$:

$$p_1(\mathrm{H}) = \frac{\mathrm{X}}{\mathrm{I}} = \frac{\overline{\Sigma}\varphi_x^\times \varphi_x - \overline{\Sigma}\varphi_y^\times \varphi_y}{\overline{\Sigma}\varphi_x^\times \varphi_x + \overline{\Sigma}\varphi_y^\times \varphi_y} = \frac{\sum \frac{\mathcal{L}_0}{2i+1} \Sigma \mathrm{F}^4 \mathrm{K}_5 \mathrm{F}_2' \rho(\nu)}{\sum \frac{\mathcal{L}_0}{2i+1} \Sigma \mathrm{F}^4 (\mathrm{K}_1 + \mathrm{K}_2) \rho(\nu)}$$

$$p_2(\mathrm{H}) = \frac{\mathrm{Y}}{\mathrm{I}} = \frac{\overline{\Sigma}\varphi_x^\times \varphi_y + \overline{\Sigma}\varphi_y^\times \varphi_x}{\overline{\Sigma}\varphi_x^\times \varphi_x + \overline{\Sigma}\varphi_y^\times \varphi_y} = \frac{\sum \frac{\mathcal{L}_0}{2i+1} \Sigma \mathrm{F}^4 \mathrm{K}_5 \mathrm{F}_2'' \rho(\nu)}{\sum \frac{\mathcal{L}_0}{2i+1} \Sigma \mathrm{F}^4 (\mathrm{K}_1 + \mathrm{K}_2) \rho(\nu)}.$$

Nous pourrons poser :

$$\mathcal{F}_2'(\mathrm{H}) = \frac{\sum \frac{\mathcal{L}_0}{2i+1} \Sigma \mathrm{F}^4 \mathrm{K}_5 \mathrm{F}_2' \rho(\nu)}{\sum \frac{\mathcal{L}_0}{2i+1} \Sigma \mathrm{F}^4 \mathrm{K}_5 \rho(\nu)}$$

$$\mathcal{F}_2''(\mathrm{H}) = \frac{\sum \frac{\mathcal{L}_0}{2i+1} \Sigma \mathrm{F}^4 \mathrm{K}_5 \mathrm{F}_2'' \rho(\nu)}{\sum \frac{\mathcal{L}_0}{2i+1} \Sigma \mathrm{F}^4 \mathrm{K}_5 \rho(\nu)}$$

on aura $p_1(\mathrm{H}) = p_1(0).\mathcal{F}_2'(\mathrm{H})$, $p_2(\mathrm{H}) = p_1(0).\mathcal{F}_2''(\mathrm{H})$.

Si on avait excité par un faisceau non polarisé se propageant selon

l'axe des y (cas B') on aurait $\bar{\Sigma}\Phi_x^{\times}\Phi_x = \bar{\Sigma}\Phi_z^{\times}\Phi_z = 4\pi\rho(\nu)$, tous les autres nuls.

En observant dans les mêmes conditions que plus haut, on aurait :

$$p_1'(\mathrm{H}) = \frac{\mathrm{X}}{\mathrm{I}} = \frac{\sum \frac{\mathfrak{L}_0}{2i+1} \Sigma \mathrm{F}^4 \mathrm{K}_5 \mathrm{F}_2' \rho(\nu)}{\sum \frac{\mathfrak{L}_0}{2i+1} \Sigma \mathrm{F}^4 (\mathrm{K}_1 + \mathrm{K}_2 + 2\mathrm{K}_4)\rho(\nu)}$$

$$p_2'(\mathrm{H}) = \frac{\mathrm{Y}}{\mathrm{I}} = \frac{\sum \frac{\mathfrak{L}_0}{2i+1} \Sigma \mathrm{F}^4 \mathrm{K}_5 \mathrm{F}_2'' \rho(\nu)}{\sum \frac{\mathfrak{L}_0}{2i+1} \Sigma \mathrm{F}^4 (\mathrm{K}_1 + \mathrm{K}_2 + 2\mathrm{K}_4)\rho(\nu)}.$$

On aura :

$$p_1'(\mathrm{H}) = p_1'(0) . \mathcal{F}_2'(\mathrm{H}) \qquad p_2'(\mathrm{H}) = p_1'(0) . \mathcal{F}_2''(\mathrm{H}).$$

On pourra poser :

$$\frac{2g\omega_{\mathrm{H}}}{p} = a\mathrm{H} \quad \text{avec} \quad a = \frac{e}{m_0 c p} g.$$

$$\mathrm{F}_2' = \frac{1}{1 + (a\mathrm{H})^2} \qquad \mathrm{F}_2'' = \frac{a\mathrm{H}}{1 + (a\mathrm{H})^2}$$

Si le facteur de Landé gardait la même valeur pour toutes les composantes hyperfines, $\mathcal{F}_2'(\mathrm{H})$ et $\mathcal{F}_2''(\mathrm{H})$ se réduiraient à F_2' et F_2'' et leur rapport $\frac{\mathrm{F}_2''}{\mathrm{F}_2'}$ donnerait $a\mathrm{H}$, mais il n'en est pas ainsi puisque g ne dépend pas seulement de j mais aussi de i et de f.

$$g = g_j \frac{f(f+1) + j(j+1) - i(i+1)}{2f(f+1)}.$$

Pour $i = 0$ on a $f = j$ et $g = g_j$.

Pour $i =$ entier $+ 1/2$ et pour $j = 1$, on a le tableau suivant des valeurs de g/g_j en fonction de i et de f.

f \ i	1/2	3/2	5/2
1/2	4/3	— 2/3	
3/2	2/3	4/15	— 2/5
5/2		2/5	4/35
7/2			2/7

Même pour un isotope séparé, il n'y aura donc pas en général une seule valeur de a et $\mathcal{F}_2'(\mathrm{H})$ et $\mathcal{F}_2''(\mathrm{H})$ ne pourront se réduire à F_2' et F_2''.

Les choses ne resteront simples que pour $i = 1/2$ parce que $\mathrm{K}_5 = 0$

pour $f = 1/2$ (cas du cadmium). Toutefois même pour le Cd, le mélange naturel introduit deux valeurs différentes de a, celle pour $i = 0$ pour laquelle $g/g_j = 1$ et celle pour $i = 1/2$ avec $f = 3/2$ pour laquelle $g/g_j = 2/3$.

Pour le zinc, avec les isotopes pairs (ou le mélange naturel étant donnée la faible proportion de Zn 67) on aura $\mathcal{F}_2'(H) = F_2'$ et $\mathcal{F}_2''(H) = F_2''$ avec dans a $g = g_j$. On voit que $\frac{\mathcal{F}_2''(H)}{\mathcal{F}_2'(H)} = aH$.

Si $aH \ll 1$, $\mathcal{F}_2'(H)$ est sensiblement $= 1$ tandis que $\mathcal{F}_2''(H)$ est sensiblement égal à aH.

La connaissance de $\mathcal{F}_2''(H)$ pour H petit nous donne donc a et par suite, g et $\frac{e}{m_0 c}$ étant connus, la valeur de p. On en tire la durée moyenne de vie à l'état excité $\tau = \frac{1}{p}$.

CHAPITRE VII

Montage expérimental.

Les expériences effectuées se rapportent aux cas A′ et B. Nous décrirons plus loin séparément l'optique utilisée dans chacun de ces deux cas. Mais une partie importante du montage est commune à l'un et à l'autre. Nous nous en occuperons d'abord.

Champ magnétique. — Il est créé par deux bobines constituées par du tube de cuivre de 7 mm de diamètre extérieur parcouru par un courant d'eau. Il est isolé par une toile imprégnée et peut supporter facilement en régime permanent un courant de 100 ampères. Le nombre de tours de chaque bobine est de 190. La section emplie par le tube a les dimensions 134 × 85 mm avec une distance moyenne à l'axe de 83 mm (voir fig. 3). La mesure du champ effectuée à l'aide d'une bobine exploratrice et d'un fluxmètre donne $H = 11{,}06$ gauss pour 1 ampère quand les deux bobines laissent entre leurs flasques un espace vide de 32 mm. Ces bobines sont supportées par un tube de laiton horizontal, maintenu à ses deux extrémités par deux colliers de bronze au-dessus d'un bâti de bronze portant lui-même deux bancs d'optique horizontaux, l'un dans la direction de l'axe des bobines à 75 mm au-dessous, l'autre perpendiculaire dans le même plan horizontal et juste au-dessous du centre du tube. Dans les expériences du cas A′ on place, sur le premier banc, l'optique du faisceau excitateur, sur le second, celle du faisceau

observé. Dans les expériences du cas B on fait l'inverse. Le tube support est doublé dans son intérieur par un autre tube de diamètre intérieur 50 mm, constituant avec le premier une chemise d'eau qui permet d'évacuer la chaleur produite par les fours qu'elle contient. Un tube très court reliant le tube intérieur au tube extérieur, brasé à l'un, soudé à l'autre, constitue une fenêtre qui laisse passer le faisceau transversal. Son diamètre intérieur est de 10 mm.

Les bancs d'optique ont un profil à queue d'aronde sur lequel s'adaptent les divers supports d'optique utilisés. Un banc d'optique indépendant de même profil permet d'effectuer à part tous les réglages.

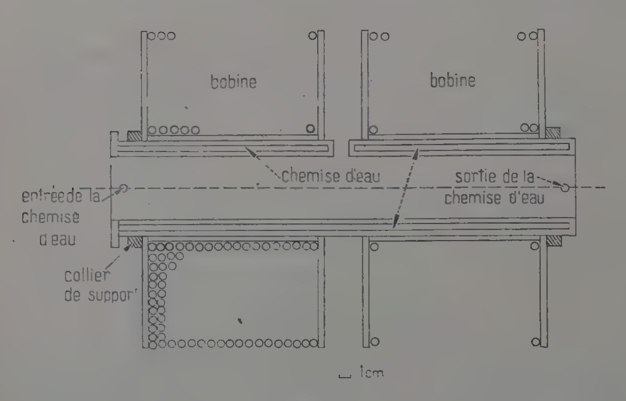


Fig. 3.

Dans les expériences du type A′ on a maintenu dans les bobines un courant de 3 ampères créant ainsi dans le tube à résonance un champ de 30 gauss environ ayant la direction de l'axe des bobines. Le champ magnétique terrestre qui s'ajoute à lui ne modifie pas sensiblement la direction du champ qui peut être considéré comme horizontal. Dans les expériences du type B on a étudié la polarisation en fonction du champ magnétique. On a utilisé des courants de 1 à 30 ampères. Même pour un courant de 1 ampère le champ magnétique de l'ordre de 10 gauss n'est pratiquement pas perturbé par le champ magnétique terrestre.

Tubes à résonance. — Ce sont des tubes de silice fondue dont l'épaisseur de la paroi est de l'ordre de 1,5 mm. Ils ont à l'extrémité une partie élargie, ou bien sphérique de 22 mm de diamètre, ou bien cylindrique de même diamètre, de longueur sensiblement voisine et terminée d'un côté par une face plane soudée sur le pourtour. Cette partie élargie est prolongée par une queue de 8 mm de diamètre. Dans

le cas des tubes scellés cette queue se termine à une distance d'environ 80 mm du centre de la partie élargie (fig. 4).

Dans le cas des tubes en liaison permanente avec le banc de pompage, la queue a une longueur de 400 mm et est munie de trois étranglements A, B, C. A se trouve à la distance de 80 mm du milieu de la partie élargie, B et C se trouvent plus loin à une distance de 40 mm et de 90 mm du premier (fig. 5). Ces étranglements jouent un rôle important. Le remplissage de ces tubes, particulièrement avec les isotopes pulvérulents fournis par Harwell a nécessité une mise au point rigoureuse de la technique. Comme nous n'avons pas été satisfaits des tubes scellés, nous décrirons la technique des tubes ouverts. Dans une première opération la poudre est distillée dans un petit container c_2 constitué par un tube de quartz à parois minces de 2,5 mm de diamètre extérieur et de 20 mm de longueur (fig. 6). Il est prolongé par un tube de même diamètre, contenant un index de fer de 1,5 mm de diamètre et de 20 mm de long, fermé aux deux extrémités. Cet index de fer permet de le manœuvrer à partir de l'extérieur des tubes dans lequel il est introduit. Son diamètre lui permet de franchir les étranglements dont le diamètre intérieur n'est pas inférieur à 3 mm. On utilise d'autre part un clapet, tube de quartz mince avec une tête conique de 4 à 5 mm de diamètre maximum et muni d'une queue mince de 50 mm de long prolongée elle-même par une extrêmité magnétique analogue à celle du container (fig. 7).

Dans cette première opération de distillation, on utilise un tube de quartz de 8 mm de diamètre extérieur et de 400 mm de long (fig. 8). Une des extrémités est munie d'un rodage qui permet de le relier facilement au banc de pompage, l'autre est munie du container c_2 que l'on détachera quand la distillation aura été effectuée. Ce tube est muni d'un étranglement D. On introduit avec précautions dans le tube à distillation d'abord un premier container c_1, analogue à c_2, contenant la poudre à distiller. On lui fait dépasser l'étranglement D. On introduit ensuite le clapet qui ne pourra dépasser l'étranglement, mais pourra l'obturer quand sa tête aura été appliquée contre lui par l'action d'un aimant sur l'index de fer dont il est muni. Après que le tube ait été mis en liaison avec les pompes, on fait le vide, l'étranglement D ouvert. On ferme ensuite celui-ci par le clapet. On chauffe le container c_1 tout en refroidissant c_2 qui est encore soudé à l'extrémité du tube. Le métal y distille. Après la rentrée de l'air, on sépare du tube ce container rempli du métal distillé.

On recommence une opération analogue avec le tube à résonance. Le container c_2 chargé par distillation est introduit au-delà des étranglements C, B, A. On dispose le clapet en deçà de C. L'ensemble est relié au banc de pompage. On fait le vide. On pousse le clapet pour fermer l'étranglement C. On distille le métal de façon qu'il soit rassemblé un peu au-delà de l'étranglement A. On laisse entrer l'air. On retire le

clapet et le container vidé. Le tube est prêt pour être utilisé dans le montage de résonance.

Il est placé dans l'axe de la chemise d'eau, le centre de la partie élargie étant au centre des bobines en face de la fenêtre dans la chemise

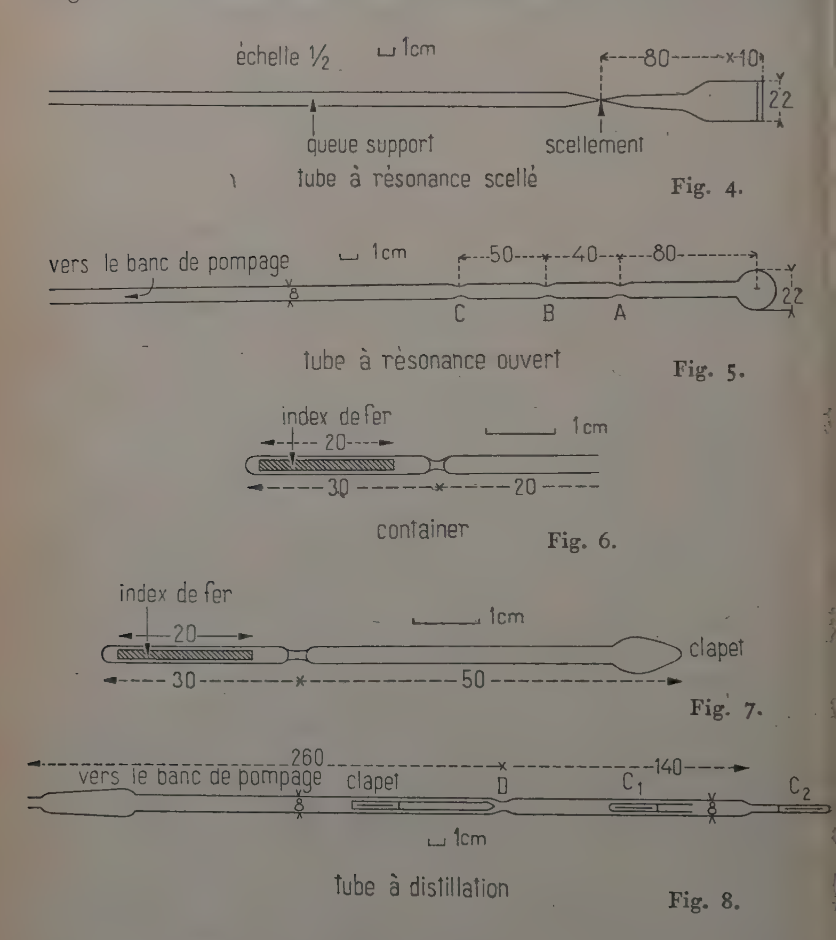


Fig. 4.

Fig. 5.

Fig. 6.

Fig. 7.

Fig. 8.

d'eau. Il est relié par masticage à la picéine au banc de pompage qui abaisse la pression à quelques 10^{-6} mm de mercure.

Il est alors chauffé dans la région de l'étranglement A par un four FF et dans toute la région élargie par un four FC maintenu à température plus élevée. Le métal ne peut se condenser dans la partie élargie et va distiller lentement entre les étranglements A et B ou même entre B et C. La pression dans la partie élargie va être contrôlée par la température

du four FF. Bien que la distillation soit très lente, au bout de quelques expériences, tout le métal se retrouve entre A et C, la pression tombe dans la partie élargie. On fait alors entrer l'air après refroidissement, on sort le tube des fours, on le remonte extérieurement sur le banc de pompage après l'avoir muni du clapet. On réchauffe la partie A et C et aussi la partie élargie pour ramener le métal dans la position initiale, c'est-à-dire un peu au-delà de A vers la partie élargie. On peut alors recommencer les expériences sans avoir perdu du précieux isotope introduit au début. On dispose ainsi de tubes avec Cd 114, 113, 111 et Zn 64, 68, 67.

Fours. — Le four FC est constitué d'un tube de cuivre. Sa longueur est de 95 mm, son diamètre extérieur de 38 mm, son diamètre intérieur de 33 mm. Ouvert aux deux bouts, il possède une fenêtre de 6 × 4 mm

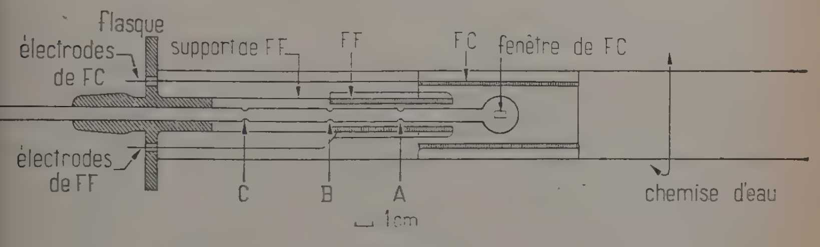


Fig. 9.

qui laisse passer le faisceau transversal. Il est enveloppé par une feuille de mica sur laquelle est enroulée la résistance chauffante constituée par du ruban RCN d'Imphy de 3 × 0,3 mm de section. L'allée et le retour du courant sont superposés avec interposition de bandes de mica de 0,05 mn d'épaisseur et d'une largeur de 6 mm. Cette disposition permet d'annuler le champ magnétique dû aux enroulements des fours. Les spires au nombre de 7 évitent naturellement la fenêtre. Les rubans qui prolongent les spires sont repliés à angle droit et sont alors dirigés selon une génératrice. Isolés au mica, ils sortent de la chemise d'eau et sont pincés dans un dispositif qui établit leur connexion avec les arrivées de courant. Celles-ci sont montées sur une flasque vissée à l'extrémité de la chemise d'eau. Cette flasque maintient d'ailleurs en place le tube à résonance en le fixant par sa queue. L'enroulement est garni d'amiante et l'ensemble repose à l'intérieur de la chemise. Un système d'encoches réglables permet de remettre le four dans une position bien définie après qu'il ait été déplacé (fig. 9).

Le four FF est constitué aussi par un tube de cuivre : diamètre intérieur 16 mm, diamètre extérieur 20 mm, longueur 72 mm. Il est soutenu par un tube de laiton mince qui établit une résistance thermique

entre lui et la flasque dont il a été question qui est refroidie par une circulation d'eau. Le chauffage s'effectue d'une façon analogue à celui de FC : ruban replié sur lui-même, isolé par du mica et recouvert d'amiante. Les bornes d'alimentation se retrouvent sur la flasque.

Deux couples thermoélectriques en fil d'Imphy BTE, CTE ont leur soudure chaude, l'un dans le four FF à l'endroit où se trouve l'étranglement A, l'autre dans le four FC au voisinage de la partie élargie du tube. Ces couples alimentent directement des millivoltmètres qui permettent d'avoir une évaluation suffisante de la température. On règle les chauffages de façon que la température du four FC dépasse de 100° environ celle du four FF pour éviter toute condensation de la vapeur dans la partie élargie et en particulier aux entrées et aux sorties des faisceaux lumineux.

Lumière excitatrice. — Son choix est particulièrement important. Pour avoir des résultats que l'on puisse comparer aux prévisions théoriques, il faut que la distribution énergétique au voisinage du centre des raies utilisées soit particulièrement uniforme, c'est-à-dire éviter le plus possible le renversement des raies dans la source. Le plasma lumineux doit être à pression suffisamment basse, surtout en ce qui concerne la vapeur métallique, dans le cas où elle est mélangée à un gaz étranger.

Les lampes spectrales Philips conviennent dans une certaine mesure. Ce sont des petits tubes de 30 mm de longueur entre les électrodes et de diamètre 10 et 6 mm respectivement pour le cadmium et le zinc. Elles fonctionnent en courant alternatif grâce à une alimentation convenable. Malheureusement si on veut les faire fonctionner à la température la plus basse possible, la condensation du métal s'effectue entre les électrodes juste à l'endroit d'où doit sortir la lumière utilisée. Aussi malgré les complications et surtout la nécessité de surveiller la lampe pendant tout son fonctionnement, nous avons adopté finalement un dispositif dont le principe est celui de l'arc dans le vide utilisé par P. Soleillet dans ses études sur des sujets analogues. Nous y avons apporté quelques perfectionnements qui ont rendu son fonctionnement plus régulier et le démontage plus facile (fig. 10).

Un arc alimenté en courant continu (alternatif redressé et étalé par des condensateurs de grande capacité) jaillit entre une électrode de cuivre (anode) et une autre travaillée dans du cadmium ou du zinc (cathode). Les supports des électrodes sont refroidis par une circulation d'eau. Ils sont séparés par un tube de quartz de 16 mm de diamètre intérieur dans sa partie médiane. Ce tube est muni d'un rodage du côté de l'anode. Du côté de la cathode, il a la forme d'un verre de lampe à pétrole ce qui permet un masticage facile à la picéine avec le support de la cathode. Une bague de pyrex empêche son contact direct avec le métal de la cathode. En la sacrifiant à la rigueur si elle s'est soudée à l'électrode, le démontage est rendu possible dans tous les cas.

Le vide est fait par une bonne pompe à palettes. L'amorçage est ffectué par une tige connectée à l'anode et reliée par un fil métallique in avec une masselotte de fer que l'on peut déplacer magnétiquement par une bobine alimentée en courant alternatif. Après le contact de la athode et de la tige mobile, celle-ci est escamotée et l'arc jaillit entre

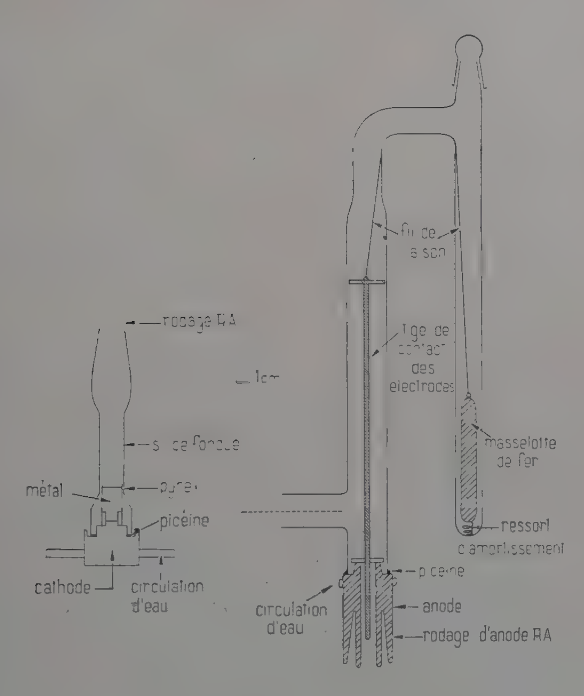


Fig. 10.

les électrodes. Cet arc, malgré une self élevant la tension en cas de rupture du courant, n'est pas très stable. On améliore sa stabilité en y laissant un gaz à faible pression de l'ordre de 0,05 mm de mercure. De l'air peut convenir, mais les nettoyages doivent être fréquents. L'hydrogène ne convient pas du tout. Au contraire, un gaz rare améliore beaucoup le fonctionnement. Le néon est particulièrement commode. La lumière rouge envahit l'arc quand la pression de la vapeur du métal est trop faible et avec une petite flamme à gaz, on peut distiller d'une région de la paroi à l'autre le métal utile pour en augmenter la proportion dans le plasma de l'arc. Cette petite flamme est aussi très utile pour éviter la condensation du métal sur la région du tube d'où doit sortir la lumière.

CHAPITRE VIII

Optique des expériences du cas A′.

Nous allons décrire le montage optique dans le cas A′. Le faisceau excitateur se propage dans la direction z du champ magnétique qui est horizontal. Il ne doit pas être polarisé. On observe dans une direction perpendiculaire, en fait dans la direction y horizontale. Les directions $\vec{d_1}$ et $\vec{d_2}$ du faisceau observé seront la direction x verticale et la direction z du champ magnétique. On analyse sans lame cristalline $\Phi_1 - \Phi_2 = \Phi = 0$. On place l'analyseur double de façon que $\alpha = 0$ $\mathfrak{J}'$ et $\mathfrak{J}''$ étant les intensités des deux faisceaux séparés, la mesure du rapport $\mathfrak{J}'/\mathfrak{J}''$ nous donnera la valeur de $p'_1 = \frac{X}{I} = \frac{\mathfrak{J}' - \mathfrak{J}''}{\mathfrak{J}' + \mathfrak{J}''}$.

Optique du faisceau excitateur. — La source utilisée a été l'arc dans le vide (ou le néon) à décharge amorcée par contact des électrodes qui a été décrit précédemment.

Une fente de 14×3 mm, est percée dans un écran placé devant l'arc. Une lentille de silice fondue de 200 mm de distance focale environ en donne une image réduite sensiblement dans un rapport de 3 à 1. Pour la résonance avec la raie 3 261 du Cd, on a pu travailler en éliminant l'autre raie 2 288 en utilisant une feuille de cellophane qui arrête cette dernière raie. Mais pour pouvoir travailler dans les autres cas on a utilisé en avant de la lentille deux prismes de silice fondue de petit angle placés en avant de la lentille. Leurs angles exprimés en radians ont pour valeurs $A_1 = 0,196$ et $A_2 = 0,123$. En remontant convenablement la source et la fente placée devant elle le faisceau sortant de la lentille peut être réglé horizontal. A cause du chromatisme de la lentille, les images pour les deux raies de résonance ne se font pas à la même distance de la lentille mais l'ouverture étant assez faible (diamètre de la lentille = 20 mm) la séparation des faisceaux dans la région comprise entre les deux images est suffisante pour qu'une petite fente placée en avant du tube à résonance ne laisse passer que la raie choisie pour être étudiée. Dans les conditions ainsi décrites, à cause de la matière transparente utilisée et des faibles angles d'incidence sur les surfaces, on peut admettre que la lumière utilisée pour l'excitation est de la lumière non polarisée.

Optique du faisceau observé. — Un petit écran percé d'un trou carré de 2×2 mm (ou d'une fente verticale de 1 mm de large) est porté par la fenêtre ménagée dans la chemise d'eau autour des fours. Il est

ainsi maintenu refroidi et peut être approché de la fenêtre ménagée dans le four FC. Le plan objet du système optique ultérieur sera soit cet écran, soit un plan situé entre cet écran et le trajet du faisceau excitateur dans le tube à résonance. La lumière est d'abord rendue parallèle par une lentille de silice fondue de 20 mm de diamètre et de 200 mm de distance focale environ. La position de cette lentille sera réglée selon la radiation utilisée. Elle ne modifie pas la polarisation du faisceau. Le faisceau traverse ensuite 1 ou 2 wollastons montés sur des cercles divisés de 150 mm de diamètre, munis d'un vernier permettant d'apprécier facilement le 1/10 de degré. Le premier wollaston traversé est calé de façon que le plan perpendiculaire aux arêtes des deux prismes de 45° qui le constituent soit horizontal. Dans ces conditions le faisceau se sépare en deux faisceaux dans un plan horizontal. Ils sont polarisés rectilignement l'un a dans une direction horizontale, l'autre b dans la direction verticale. Le 2e wollaston est calé dans une direction faisant l'angle β avec la direction correspondante du 1er. Ainsi la séparation des deux faisceaux aa', ab' ou ba', bb', provenant de la séparation de chacun des faisceaux a ou b, s'effectuera dans un plan faisant l'angle β avec le plan horizontal. Dans ces conditions les intensités de ces faisceaux en fonction de celle des faisceaux a et b seront (fig. 11) :

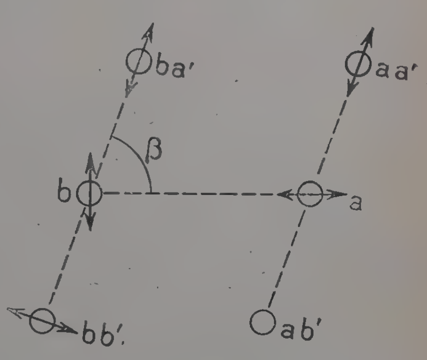


Fig. 11.

$$I_{aa'} = I_a.\cos^2 \beta \qquad I_{ab'} = I_a.\sin^2 \beta$$
$$I_{ba'} = I_b.\sin^2 \beta \qquad I_{bb'} = I_b.\cos^2 \beta.$$

Ces formules résultent de ce que les faisceaux $I_{aa'}$ et $I_{bb'}$ sont polarisés dans une direction faisant l'angle β avec l'horizontale ; $I_{ab'}$ et $I_{bb'}$ dans une direction faisant l'angle β avec la verticale. Une caméra munie d'une lentille de quartz cristallin qui modifiera peut-être la polarisation des faisceaux mais non leur intensité donnera pour chacun des faisceaux séparés par les wollastons une tache sur une plaque photographique. La distance lentille-plaque est réglée pour la longueur d'onde de la radiation utilisée. Les quatre taches obtenues sur la plaque sont aux quatre sommets d'un losange dont l'un des angles est β et dont les côtés ont pour longueur $2(n_e - n_0)f$, puisque la séparation angulaire des faisceaux par chaque wollaston est de $2(n_e - n_0)$. L'ordre de gran-

deur de f étant de 200 mm, cette distance des taches est de l'ordr de 4 mm puisque $(n_e - n_0) = 0{,}01$ environ.

Analyse de la polarisation. — Le 1[er] wollaston joue un rôle d'ur analyseur double, I_b et I_a pouvant être identifiées à $\mathfrak{J}'$ et $\mathfrak{J}''$. Les direc tions $\vec{d_1'}$ et $\vec{d_2'}$ étant les directions x et z, la position décrite correspon à $\alpha = 0$.

On aura donc :

$$p_1' = \frac{\mathfrak{J}' - \mathfrak{J}''}{\mathfrak{J}' + \mathfrak{J}''} = \frac{I_b - I_a}{I_b + I_a}.$$

Pour avoir p_1' il suffit donc d'avoir le rapport $\frac{I_b}{I_a}$ par l'étude de deux taches qui seraient obtenues en l'absence du second wollaston Toutefois la mesure du rapport de l'intensité des deux taches par l'étude de leur noircissement est d'autant moins sûre que le rapport diffère de 1, ce qui est le cas dans ces expériences où I_b est souvent très supérieur à I_a. Utilisant le second wollaston au contraire on peut choisir β de façon $I_a \sin^2 \beta$ et $I_b \cos^2 \beta$ ou $I_a \cos^2 \beta$ et $I_b \sin^2 \beta$ soient voisins, ce qui nécessite que $\text{tg}^2 \beta$ soit voisin de $\frac{I_b}{I_a}$ ou $\frac{I_a}{I_b}$. On choisit la première solution qui correspond à des angles β compris entre 45° et 90° et par suite à des losanges moins aplatis que ceux de l'autre solution.

Posons :

$$\frac{I_b}{I_a} = \text{tg}^2 \beta_0$$

on a :

$$\rho = \frac{I_{bb'}}{I_{ab'}} = \frac{I_b \cos^2 \beta}{I_a \sin^2 \beta} = \frac{\text{tg}^2 \beta_0}{\text{tg}^2 \beta}.$$

Connaissant β la mesure de ρ voisine de 1 permet le calcul de β_0 (et par suite de p_1'):

$$\text{tg}^2 \beta_0 = \rho \, \text{tg}^2 \beta.$$

La seule connaissance du sens de l'inégalité entre $I_{bb'}$ et $I_{ab'}$ renseigne déjà sur celui de l'inégalité de β et β_0. Si $I_{bb'} > I_{ab'}$, $\rho > 1$, $\beta < \beta_0$ et on aura intérêt à faire une autre expérience après avoir augmenté β pour l'approcher de β_0. Un simple examen visuel de la plaque développée permet d'ailleurs d'affirmer avec beaucoup de sûreté l'existence de telles inégalités et donne leur sens. Il est possible ainsi et cela sans utilisation du microphotomètre de trouver l'angle β tel que $I_{bb'} = I_{ab'}$. Dans ce cas $\beta_0 = \beta$ et $I_b/I_a = \text{tg}^2 \beta$. Comme on peut être gêné par les taches voisines, on peut aussi projeter la région intéressée de la plaque sur un écran blanc en se servant d'un agrandisseur. Il est plus facile alors

d'isoler pour l'observation visuelle cette région sans introduire de dissymétries qui risqueraient de fausser les résultats.

Les plaques utilisées actuellement sont des plaques Kodak 103 aO sensibilisées ou non à l'UV selon qu'il s'agit des raies 2 288 et 2 139 ou 3 261 et 3 076.

Les wollastons sont constitués comme on le sait par deux prismes de quartz à 45°. Dans l'un, l'axe cristallin est parallèle à l'arête ; dans l'autre, il lui est perpendiculaire et parallèle à la face utilisée pour l'entrée du faisceau.

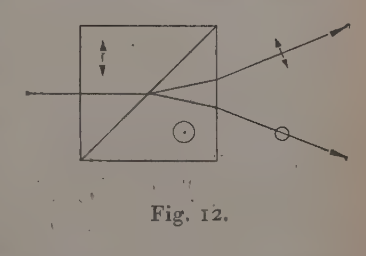


Fig. 12.

Pour pouvoir être utilisés aussi dans l'UV lointain, les prismes constituants ont été non pas collés à la glycérine mais adhérisés, c'est-à-dire que les surfaces à rassembler ont été travaillées optiquement de façon parfaite, puis rapprochées. Elles adhèrent alors sans interposition de couche d'air (voir fig. 12).

Analyse des plaques. — En vue d'une mesure d'intensité relative des faisceaux par celle du noircissement des taches correspondantes, nous avons utilisé une méthode décrite par P. Soleillet et Martelly (14).

Elle consiste à faire sur la plaque (ou sur une portion détachée de la même plaque) un spectre de raies larges à l'aide d'un petit spectrographe dont le collimateur est muni de diaphragmes convenables. Il s'agit de deux diaphragmes dans deux plans différents, l'un libérant un demi-plan, l'autre un angle aigu. Les divers points de la fente dans le sens de sa longueur produisent un éclairement de la plaque proportionnel au carré de la distance de ce point au point de la fente pour lequel la lumière commence à être complètement interceptée.

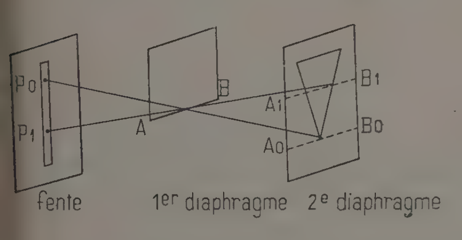


Fig. 13.

Il en est ainsi en effet puisque le cône des rayons utiles partant d'un point P de la fente découpe dans le plan du deuxième diaphragme un triangle dont les dimensions linéaires sont proportionnelles à la distance du point P au point P_0 pour lequel le triangle se réduit à un point (voir fig. 13).

Ici on a apporté quelques perfectionnements de détail : fente courbe pour avoir des spectres à raies rectilignes, disque de quartz dépoli

servant d'écran diffusant devant la plaque, la source étant de l'autr
côté de la lame dépolie dans l'axe du collimateur.

Dans les expériences faites dans ce chapitre on s'est contenté de fair
l'étalonnage indépendamment de l'expérience de résonance produisan
les taches à mesurer. Il eût été théoriquement plus correct d'utiliser l
même source, commençant et terminant la pose au même instant. O
s'est contenté d'utiliser pour l'étalonnage une lampe Philips et à effec
tuer celui-ci après la pose de résonance en s'imposant seulement d'uti
liser une durée de pose du même ordre.

Le noircissement des plaques a été étudié par une simplification d
microphotomètre Kipp et Zonen, avec d'ailleurs les éléments originau
de l'appareil : objectifs, couple thermoélectrique, avec sa fente de pro
jection, galvanomètre à faible période. Le montage ne permet que de
pointés isolés mais en utilisant une lentille d'éclairage de champ o
peut se rendre compte avec précision de la région analysée.

CHAPITRE IX

Optique des expériences du cas B.

Dans le cas B, le faisceau excitateur se propage dans la direction
horizontale et perpendiculaire au champ magnétique. Il est polarisé rec
tilignement dans la direction verticale x. L'observation est faite dan
la direction horizontale z du champ magnétique. Les directions $\vec{d_1}$ et $\vec{d}$
d'étude du faisceau étant des axes x et y. On analyse sans lame crista
line $\Phi_1 - \Phi_2 = \Phi = 0$. L'analyseur double étant placé de façon qu
$\alpha = \frac{\pi}{4}$, $\mathfrak{J}'$ et $\mathfrak{J}''$ étant les intensités des deux faisceaux séparés, la mesur
du rapport $\mathfrak{J}'/\mathfrak{J}''$ nous donnera les valeurs de :

$$p_2 = \frac{Y}{I} = \frac{\mathfrak{J}' - \mathfrak{J}''}{\mathfrak{J}' + \mathfrak{J}''}.$$

Les expériences ont été faites sur le Zn, en utilisant le mélang
naturel des isotopes et la raie 2 139. La source utilisée a été une lamp
spectrale Philips dont l'utilisation a provoqué un certain nombre d
difficultés que nous avons cherché à réduire comme nous le verron
plus loin.

Optique du faisceau excitateur. — On a effectué simultanément l
séparation spectrale de la lumière excitatrice et sa polarisation en util
sant comme séparateur un prisme de quartz cristallin d'angle A = 4
taillé de façon que l'arête soit dans la direction de l'axe optique du cri

tal. Cette arête est placée horizontalement de façon que la fente dont l'image est projetée au centre du tube de résonance, puisse être elle-même horizontale. La lentille avant le prisme (lentille collimatrice) est en quartz cristallin, celle après le prisme est en silice fondue pour ne pas modifier la polarisation des faisceaux. Ces lentilles ont des distances focales de l'ordre de 200 mm et des diamètres de l'ordre de 20 mm.

Le collimateur tout entier, fente et lentille de quartz peut tourner autour d'un axe parallèle à l'arête du prisme, un palmer peut repérer le réglage une fois qu'il a été effectué sur un banc d'optique indépendant (voir fig. 14).

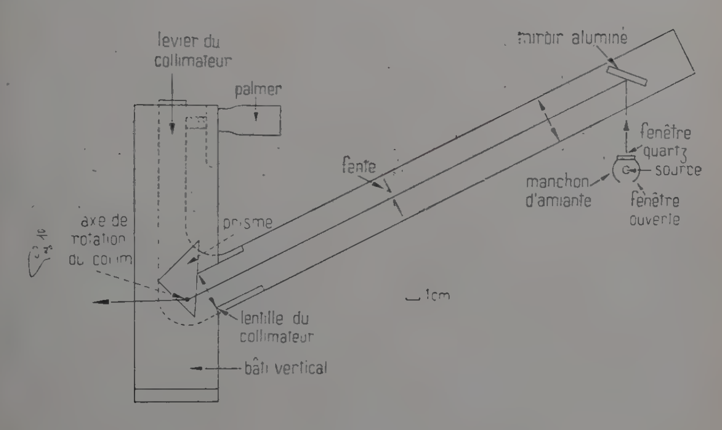


Fig. 14.

La source Philips étant un tube de dimensions restreintes, on a dû utiliser une lentille de quartz comme condenseur en avant de la fente pour en faire l'image sur elle. Ce dispositif permet de placer la lampe à une distance importante de la fente et par cela même d'essayer d'améliorer son fonctionnement. Comme il a été dit plus haut, la condensation du zinc en excès dans le tube de la lampe s'effectue juste entre les deux électrodes et particulièrement du côté d'où l'on veut que sorte la lumière, si ayant supprimé l'enveloppe de verre de protection de la lampe, on la remplace par un manchon d'amiante muni d'une fenêtre ouverte. Après divers essais, dont l'un consistait à utiliser un petit four pour chauffer la lampe du bon côté, nous avons maintenu la lampe horizontale et utilisé la lumière émise verticalement vers le haut. Le manchon d'amiante est muni de deux fenêtres opposées dont l'une, celle du dessus est fermée par une lame de quartz, l'autre, celle du dessous est laissée ouverte. La partie la plus froide du tube est alors la partie du dessous, la condensation s'y effectue et n'y est pas gênante puisque

la région de sortie de la lumière reste dégagée. Un miroir plan aluminé permet de rejeter le faisceau vertical dans l'axe du collimateur.

Le prisme est fixé dans une position voisine de celle correspondant au minimum de déviation sur un bâti vertical qui supporte l'axe de rotation du collimateur. Pour une même longueur d'onde c'est le faisceau polarisé verticalement (faisceau ordinaire) qui est moins dévié que celui qui est polarisé horizontalement. C'est lui que l'on réglera horizontal à la sortie du prisme. La séparation angulaire est suffisante pour qu'un diaphragme placé dans la fenêtre de la chemise d'eau puisse arrêter le faisceau polarisé horizontalement ainsi que les deux faisceaux de polarisation verticale et horizontale, dont la longueur d'onde correspond à l'autre raie de résonance.

Optique du faisceau observé. — En ce qui concerne l'optique de l'observation qui utilise le banc d'optique longitudinal, on photographie le tube à résonance sans diaphragme en utilisant d'abord une lentille de silice fondue pour ne pas modifier la polarisation de la lumière étudiée. La lumière traverse alors un wollaston, réglé d'abord pour que les faisceaux sortants soient séparés dans un plan horizontal, que l'on a ensuite fait tourner de 45°.

I_a étant l'intensité du faisceau dont la polarisation se trouve dirigée dans le plan de séparation des deux faisceaux, I_b étant l'intensité de l'autre faisceau, I_b et I_a jouent le rôle de $\mathfrak{J}'$ et $\mathfrak{J}''$ avec $\alpha = \frac{\pi}{4}$, $\Phi_1 - \Phi_2 = \Phi = 0$ les directions de base 1 et 2 étant les directions x et y.

On a donc :

$$p_2 = \frac{I_b - I_a}{I_b + I_a}.$$

Comme on l'a vu dans la théorie du phénomène, on attend pour le Zn des valeurs comprises entre $-\frac{1}{2}$ et $+\frac{1}{2}$. La valeur la plus élevée que peut prendre le rapport I_b/I_a ou son inverse ne doit pas dépasser 3. Il n'y a pas lieu donc de prévoir l'utilisation d'un deuxième wollaston pour n'avoir à comparer que des intensités du même ordre de grandeur.

Une deuxième lentille en quartz cristallin projette les deux images du faisceau traversant le tube à résonance sur une plaque photographique.

Plus exactement on utilise la moitié d'une plaque photographique, l'autre est placée dans le spectrographe d'étalonnage éclairé par la même source. Elle est impressionnée pendant le même temps. Sensibilisées en même temps (au salicylate de soude) les deux moitiés sont développées en même temps. Ainsi se trouvent réalisées les meilleures conditions théoriques d'étalonnage.

Du fait de l'absence de diaphragme devant la région éclairée du tube à résonance, les images sont des plages très allongées dans le sens de

la propagation du faisceau excitateur. Du fait de l'orientation du wollaston elles sont parallèles mais décalées dans une direction à 45°. Dans l'étude du noircissement, quoique celui-ci ne subisse guère de variation dans le sens de la longueur des plaques, on a pris soin de ne comparer que des portions correspondantes sur l'une et l'autre plage.

CHAPITRE X

Résultats et discussions des expériences du cas B. Durée de vie du niveau excité $^1P_1$.

On a réalisé les expériences dans le cas B avec le zinc et la raie 2 139 A°. Ces expériences devaient compléter celles faites par P. Soleillet et J. Ploquin (15) sur le cadmium et la raie 2 288 qui donnaient des résultats assez surprenants en ce qui concerne la durée de vie du niveau excité $^1P_1$ relatif à cette raie.

Quoique d'un maniement plus difficile, la raie 2 139 devait permettre des conclusions plus nettes, puisque l'on pouvait avec le zinc laisser de côté le rôle, sans doute peu important, des isotopes à spin impair en proportion seulement de 0,04 qui risquait de compliquer le phénomène.

On a opéré avec un tube scellé dont l'extrémité large maintenue dans le four FC a une forme sphérique. L'extrémité plus froide dans le four FF a été tenue à une température voisine de 310° correspondant à une pression de vapeur de $3 \cdot 10^{-3}$ mm de mercure.

Les plaques étant des Superaviachrome sensibilisées au salicylate de sodium, les durées de pose sont très longues de l'ordre 3 heures.

Le but étant de tracer la courbe de p_2 en fonction de H au voisinage de l'origine, on n'a pas jugé utile de dépasser un courant magnétisant de 20 ampères correspondant à un champ de 221 gauss.

La courbe de p_2 en fonction du champ magnétisant est la suivante (voir fig. 15).

Cette courbe s'ajuste en gros à une courbe en :

$$aH/[1 + (aH)^2].$$

Si on considère que les points au voisinage de l'origine sont les plus corrects (sauf ceux $I = 0$ pour lesquels, à cause du champ magnétique terrestre, la direction du champ n'est plus fixée par le courant magnétisant), la tangente à l'origine correspondant à $p_2 = aH$ donne pour a la valeur $a = 7,5 \cdot 10^{-3}$.

Comme pour l'état $^1P_1$ et les isotopes de spin nul le facteur de Landé :

$$g = g_j = 1 \qquad a = \frac{2\omega_H}{pH} = \frac{e}{m_0 cp} = \frac{1,75 \times 10^7}{p}.$$

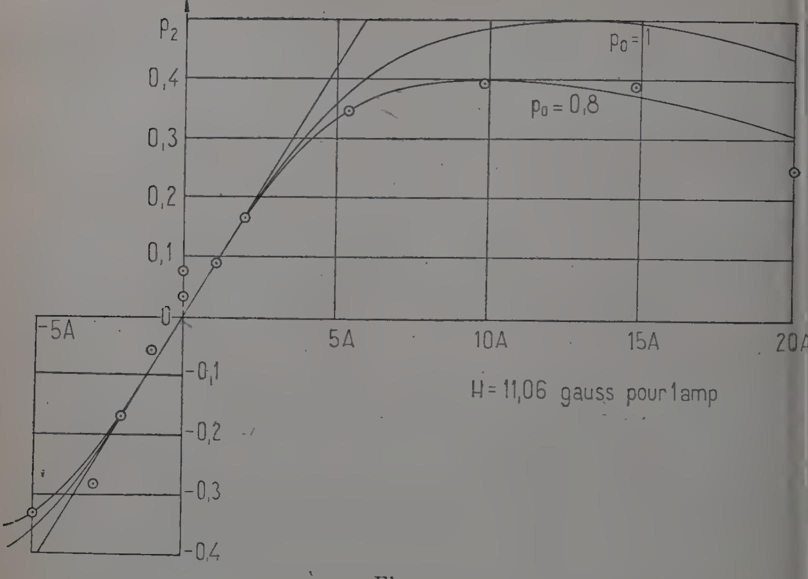


Fig. 15.

On en tire pour la durée moyenne de vie :

$$\bar{\tau} = \frac{1}{p} = \frac{m_0 c a}{e} = 4,3 \times 10^{-10}.$$

Ce nombre est à comparer à la durée moyenne de vie τ_1 d'un oscillateur harmonique à 1 électron en tenant compte de son amortissement en énergie. On a :

$$\tau_1 = \frac{3}{2}\frac{c^3 m_0}{e^2\omega^2} = \frac{c^2}{\omega^2} \cdot 178.$$

Pour la raie 2 139 :

$$\frac{c}{\omega}\frac{\lambda}{2\pi} = 3,4 \times 10^{-6} \qquad \tau_1 = 2,06 \times 10^{-9}.$$

On a :

$$\frac{\bar{\tau}}{\tau_1} = \frac{0,43}{2,06} = 0,209.$$

Il serait assez naturel que ce rapport soit égal à l'unité. On peut justifier cette différence en supposant un renversement assez prononcé de la raie excitatrice de sorte que ce soient les ailes de la raie qui jouent le rôle principal. Dans ce cas le phénomène peut être considéré comme intermédiaire entre celui de la résonance et celui de la diffusion où l'influence du champ magnétique est nulle et l'on peut s'attendre à un effet de ce dernier de l'ordre de celui qui a été observé. Ces résultats

sont à rapprocher de ceux de M. R. Lennuier (7) sur la raie 2 537 du mercure où la raie excitatrice a été systématiquement rendue creuse.

D'un autre côté, les difficultés que l'on a eues dans le cas A' pour étudier les raies 2 288 et 2 139 avec des tubes non scellés pourraient laisser supposer que, dans les conditions réalisées dans le tube scellé étudié une désexcitation des atomes excités par chocs non élastiques sur des atomes de gaz résiduel pourrait expliquer une diminution notable de la durée apparente de vie.

On peut aussi chercher à mieux ajuster la courbe expérimentale avec une courbe théorique, en adoptant une forme :

$$p_2 = p_0 \frac{aH}{1 + (aH)^2} \quad \text{avec} \quad p_0 < 1 \quad \text{et} \quad a = \frac{e}{m_0 c p}.$$

Les tangentes à l'origine coïncideront si $ap_0 = 7{,}5 . 10^{-3}$. Avec $p_0 = 0{,}8$ qui donnerait le maximum 0,4 de la courbe expérimentale, on aurait :

$$a = \frac{7{,}5}{p_0} 10^{-3} = 9{,}4 \times 10^{-3}$$

et :

$$\tau = \frac{1}{p} = \frac{m_0 c}{e} a = 5{,}4 \times 10^{-10}.$$

ce qui ne fait que remonter légèrement sa valeur sans la rapprocher sensiblement de $20{,}6 . 10^{-10}$.

CHAPITRE XI

Résultats et discussions des expériences dans le cas A'. Influence de la séparation des isotopes.

Dans un premier montage non décrit nous avons essayé de réaliser simultanément les meilleures conditions pour le cas A' aussi bien pour les raies 2 288 et 2 139 que pour les raies 3 261 et 3 076 du cadmium et du zinc. Pour cela il fallait réaliser une séparation par prisme des deux raies de résonance puisque la méthode d'absorption ne permet de garder que la raie de fréquence la plus faible. D'un autre côté une séparation spectrale par un prisme d'angle assez grand placé sur le faisceau excitateur risque de le polariser par des réfractions sous des angles d'incidence importants.

C'est ainsi qu'on a été tenté de ne réaliser la séparation qu'en fin de parcours sur le faisceau observé une fois effectuée la séparation par wollastons. A cet effet on a réalisé, pour pouvoir recevoir les faisceaux sur des plaques placées perpendiculairement, des achromats silice fondue-eau, la lentille divergente d'eau étant maintenue par deux ménisques de silice fondue dont l'une des faces (celle extérieure) est

presque plane tandis que l'autre est très bombée. Ces courbures leur confèrent des qualités optiques assez rudimentaires.

Dans ce montage les deux raies de résonance sont étudiées en même temps. Mais dans le cas du cadmium qui a été mis à l'épreuve, la résonance de la raie 3 261 donne des noircissements beaucoup plus forts que la raie 2 288 et les taches dues à cette dernière se trouvent noyées dans l'étalement des premières dû aux aberrations des achromats.

On est donc revenu à un montage plus simple où chacune des raies de résonance est étudiée séparément.

Pour les raies 3 261 et 3 076 on a simplement intercalé une feuille de cellophane sur le faisceau excitateur.

Pour les raies 2 288 et 2 139 on a utilisé une séparation spectrale du faisceau excitateur par des prismes de silice fondue de petit angle (deux prismes d'angle $A_1 = 0,196$ et $A_2 = 0,123$) placés de façon que les angles d'incidence soient les plus faibles possibles. On a contrôlé que ce montage donne les mêmes résultats que la séparation par la cellophane dans le cas de la raie 3 261. Toutefois, nous n'avons eu des résultats vraiment satisfaisants que dans le cas de la raie 3 261, parce que, avec les raies 2 288 et 2 139, nous avons observé qu'aux températures où nous opérions, pas trop basses pour avoir des poses de durées raisonnables, la région directement éclairée par le faisceau excitateur dans le tube à résonance était entourée d'une région lumineuse étendue dont la luminosité est due probablement à la résonance secondaire.

Ce phénomène est particulièrement net dans les tubes qui restent en liaison avec le banc de pompage. Or, ces conditions constituent, comme on l'a observé pour la raie 3 261, les meilleures conditions d'observation d'un phénomène de pure résonance. Ce n'est sans doute que par une action des gaz étrangers non éliminés des tubes scellés que l'on fait diminuer la résonance secondaire, tout en influençant d'une manière mal connue la résonance primaire.

Aussi nous laisserons de côté les résultats quantitatifs relatifs aux raies 2 288 et 2 139.

De toutes façons, il est exclu que les difficultés puissent provenir de la lumière parasite. Si le tube n'est pas chauffé il reste non lumineux aussi bien sur le trajet du faisceau excitateur que dans la région en dehors de lui.

En intercalant une feuille de cellophane sur le trajet du faisceau observé au voisinage du diaphragme objet et cela sur la moitié seulement du faisceau, on arrête cette partie du faisceau. Il ne s'agit donc pas de résonance due à l'autre raie de résonance que le dispositif de séparation sur le faisceau excitateur aurait partiellement laissé passer.

Pour la raie 3 076 du zinc nous avons observé aussi que la région lumineuse dans le tube à résonance s'étend au-delà de la région traversée par le faisceau excitateur dans le cas du tube ouvert. On peut l'attribuer contrairement à ce que nous avons admis pour les raies 2 288 et 2 139, non à la résonance secondaire, mais aux longs parcours des

atomes de zinc pendant leur désexcitation à partir de l'état $^3P_1$ dont la durée moyenne de vie est de l'ordre de 10^{-5}. Ces parcours sont de l'ordre du centimètre alors qu'ils sont de l'ordre du millimètre pour la raie correspondante 3 261.

Nous nous sommee donc attachés aux résultats donnés par le cadmium et la raie 3 261, séparée de la raie 2 288 par l'interposition de cellophane sur le faisceau excitateur horizontal.

Après de nombreux essais et réglages on doit retenir les résultats en tubes scellés qui ont donné des taux de polarisation p_1' extrêmement faibles.

Pour Cd 114 : $\beta_0 = 47°$ $p_1' = 0,07$

Pour Cd 111 : $\beta_0 = 47°$ $p_1' = 0,07$.

Ce sont ces résultats en violente contradiction avec les prévisions théoriques qui nous ont fait souhaiter travailler en tubes en liaison permanente avec le banc de pompage. Avec ces tubes la température du four FF a été maintenue aux environs de 185°, ce qui correspond, si on admet un débit faible de vapeur, à une pression de la vapeur de Cd de l'ordre de $2 \cdot 10^{-4}$ mm de mercure tandis que la pression sur le banc de pompage est inférieure à 10^{-5} mm de mercure.

On a obtenu dans ces conditions :

Cd naturel : $\beta_0 = 72°$ $p_1' = 0,81$

Cd 114 : $\beta_0 = 81°$ $p_1' = 0,95$

Cd 111 : $\beta_0 = 58°$ $p_1' = 0,44$

Cd 113 : $\beta_0 = 58°$ $p_1' = 0,44$.

Ces résultats ne varient sensiblement pas avec le régime de la source qui est l'arc à allumage par contact qui a été précédemment décrit.

On pourra comparer ces résultats avec ceux prévus théoriquement dans le cas d'une excitation par raie large (broad line excitation) et par raies étroites (narrow line excitation) en admettant la coïncidence de la composante hyperfine due aux isotopes pairs avec la composante $3/2 \rightarrow 1/2$ due aux isotopes impairs tandis que la composante $1/2 \rightarrow 1/2$ est nettement détachée, ces deux groupes ayant sensiblement la même largeur spectrale.

	p_1' théorique raie large	p_1' théorique raie étroite	p_1' mesuré
Cd naturel	0,78	0,87	0,81
Cd 114	1	1	0,95
Cd 111	0,27	0,41	0,44
Cd 113	0,27	0,41	0,44

On voit que :

1° l'influence de l'isotope est bien celle prévue par la théorie ;

2° les différences peuvent s'interpréter par une séparation isotopique imparfaite et une excitation intermédiaire entre le cas de la raie large et celui des raies étroites.

CHAPITRE XII

Réflexion sélective sur la vapeur de cadmium.

Ce phénomène de réflexion sélective sur la vapeur de Cd est l'analogue de celui découvert par R. W. Wood sur le mercure (17). Ce dernier a montré que le pouvoir réflecteur de la surface interne d'un tube de quartz empli de vapeur de mercure augmentait avec la pression de cette dernière pour la raie de résonance 2 537 tandis qu'il ne variait pas pour les autres raies.

Nous avons fait l'expérience avec un tube contenant de la vapeur de Cd et dont l'une des parois est constituée par une lame à faces planes non parallèles, ce qui permet d'éliminer la réflexion sur la face externe.

On a pu étudier ainsi ce qui se passe pour chacune des deux raies de résonance 2 288 et 3 261 qui se trouvent toutes les deux dans un domaine expérimentalement accessible. Nous avons déjà dit que pour le mercure l'analogue de la raie 2 288 est la raie 1 849 qu'il est très difficile d'étudier.

Ces expériences, étant des expériences de prospection, ont été conduites en utilisant le plus possible le matériel expérimental construit pour l'étude de la résonance. De nombreuses modifications ont dû être introduites par la suite, selon les nécessités de la poursuite du travail.

On a utilisé en particulier le support des tubes et les fours. Le banc d'optique longitudinal a été muni d'un plateau sur lequel a été montée toute l'optique nécessaire.

La source est une lampe spectrale Philips à cadmium dont l'enveloppe extérieure de verre a été remplacée par un manchon d'amiante muni d'une fente parallèle au tube de 5 mm sur 1 mm. Elle est disposée verticalement.

Dans un premier essai, on a utilisé un tube à vapeur de cadmium à chambre sphérique. Un miroir aluminé placé à l'entrée de la chemise d'eau renvoyait sur la sphère la lumière provenant directement de la source. La sphère formait alors une image (virtuelle), très petite, servant d'objet pour un faisceau de rayons sortant dans une direction voisine de l'axe de la chemise d'eau, évitant le miroir dont nous avons parlé.

Cet objet formé par réflexion sur la sphère était situé au foyer de lentille collimatrice d'un spectrographe sans fente qui séparait sur une plaque les images pour les diverses longueurs d'onde fournies par la source. Théoriquement, ce dispositif ne permet pas de séparer la lumière réfléchie sur la surface externe du tube de quartz (réflexion sur quartz) de celle réfléchie par la surface interne (réflexion quartz-vapeur). De toute façon, même avec les ouvertures faibles des faisceaux utilisés, les images sont si défectueuses que ce dispositif n'a pu être conservé.

Par la suite on a utilisé un tube scellé dont la chambre cylindrique était fermée par une lame à faces planes, légèrement prismatique.

A l'aide d'un achromat quartz-eau on fait, sur la lame même, une image de la fente placée devant la source en se servant du miroir aluminé qui permet de ne pas encombrer l'entrée de la chemise d'eau. Cet achromat est constitué par deux lentilles de quartz sensiblement plan-convexes formant avec une monture en plexiglas et des rondelles de caoutchouc une cuve à eau. Cet achromat d'une distance focale de 300 mm environ fait de la fente devant la source une image avec un grandissement de l'ordre de 2, c'est-à-dire de 2 mm de large environ.

Après les réflexions, soit celle sur la face externe, soit celle sur la face interne, réflexion précédée et suivie par une réfraction par la face externe, cette image constitue un objet lumineux éclairant dans deux cônes d'ouverture égale à celle du faisceau incident provenant de l'achromat de projection. Les axes de ces deux cônes sont séparés par un angle :

$$d_i = 2nA$$

A étant l'angle des faces du prisme, n l'indice de la silice fondue. La formule est valable pour une incidence voisine de la normale. Etant donnée leur faible ouverture, les deux cônes sont entièrement séparés et on pourra alors éliminer toute la lumière réfléchie par la face externe du tube.

Cette image est prise comme objet au foyer du collimateur du spectrographe sans fente qui sert à séparer les diverses radiations avant de faire l'image sur une plaque photographique. Le prisme du spectrographe est un prisme de Cornu constitué par deux prismes de quartz droit et gauche de 30° chacun qui ont été adhérisés. Pour faciliter les réglages, les lentilles sont des achromats quartz-eau analogues à celui qui a servi à la projection de la source. Ils ont une distance focale de l'ordre de 250 mm. La plaque est ainsi disposée normalement au faisceau. Une longue fente horizontale de 2 mm de largeur placée contre la plaque permet de faire plusieurs poses sur la même plaque en déplaçant celle-ci derrière cette fente à chaque pose. Ces poses sont d'ailleurs très courtes étant donnée la lumière dont on dispose, 5 à 10 secondes seulement, même en diaphragmant fortement les faisceaux.

On a installé un volet obturateur de manœuvre facile entre la lentille

de camera et la plaque. On a utilisé un diaphragme de quelques millimètres carrés à peine de surface placé juste devant la lentille collimatrice.

Les expériences ont été faites avec des pressions de vapeur de plus en plus élevées en partant de celle utilisée pour les expériences de résonance. L'augmentation de la température a nécessité la modification des fours.

En effet, les fours utilisés pour la résonance n'ont plus été suffisamment isolés aux températures plus élevées nécessaires. On s'est contenté d'enroulements à simple bande plus facile à isoler.

D'autre part, on a constaté qu'il était de toute première importance d'éviter toute présence de laiton chauffé à cause de la vaporisation du zinc qui se produit alors. Celle-ci est particulièrement désastreuse par son action sur le tube de quartz. Celui ci blanchit et se dépolit dans une atmosphère contenant de la vapeur de zinc ou plutôt contenant de l'oxyde de zinc qui doit constituer un verre à la surface du quartz.

Aussi on a décidé d'utiliser le fer pour construire les fours et après cette modification le tube de quartz a pu être maintenu longtemps en bon état.

Malgré que la réflexion sélective qui se manifeste dès la température de 600° d'une façon certaine pour la raie 2 288, ne se manifeste qu'à peine pour la raie 3 261 aux températures de 850°, nous n'avons pas poursuivi l'élévation de la température, la pression de la vapeur étant déjà plus élevée que la pression atmosphérique, par peur de rupture du tube. D'ailleurs les déformations du tube qui se produisent déjà modifient les images et rendent difficile et peu sûre la comparaison entre les expériences à haute et basse température.

Une autre difficulté due à la haute température des fours est le fait qu'ils sont fortement lumineux, particulièrement FC maintenu à 950°. Cette difficulté a été sensiblement résolue en utilisant un très petit diaphragme sur le faisceau observé et en disposant l'obturateur sur ce même faisceau et non plus sur le faisceau incident. La lumière parasite provenant des fours est réduite ainsi au minimum (voir fig. 16).

Dans les premières expériences faites avec ce montage, on fait trois poses sur la plaque, une première avec le tube froid, la seconde avec le tube chaud, la dernière avec le tube refroidi.

On a ensuite préféré maintenir à la même température, par le four FC, la chambre cylindrique du tube ainsi que sa face de réflexion. Dans la première pose, le four FF, qui règle la température de la queue du tube et, par suite, la pression de la vapeur, est maintenu froid; dans la seconde pose, il est chauffé à la température voulue, dans la troisième, il est refroidi.

Les trois spectres, qui se présentent comme une série de carrés de 2 mm de côté, pour chaque radiation, sont encadrés par les spectres dégradés fournis par le spectrographe d'étalonnage avec des durées de

pose de 5 à 10 secondes et une autre source Philips placée à une distance convenable de la lame dépolie pour que, après développement, les taches dégradées contiennent des régions de noircissement voisin de celui des plages fournies par la réflexion.

Par la suite, pour rendre les résultats plus comparables on a fait successivement six poses, en dehors des spectres d'étalonnages. Le four FC est maintenu à la même température tandis que le four FF froid dans la première pose est porté à des températures augmentant sensiblement de 48° d'une pose à la suivante à partir de la seconde.

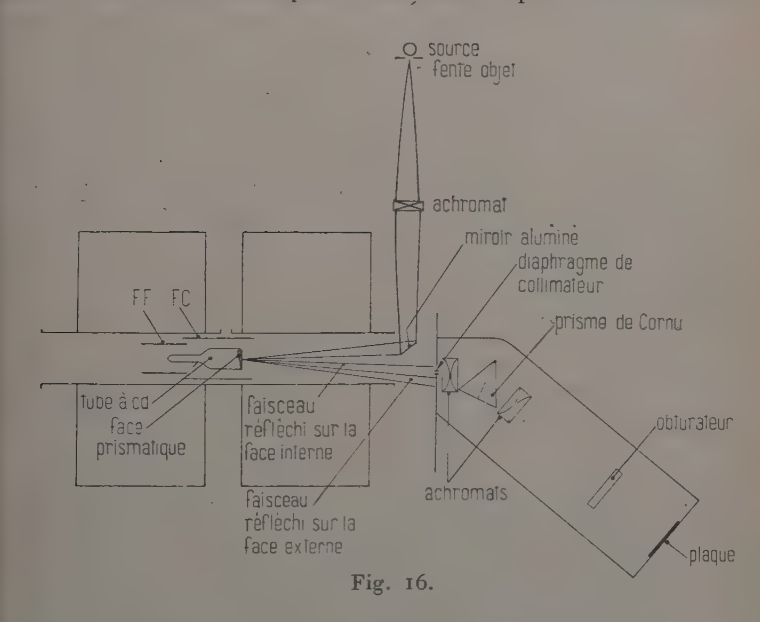


Fig. 16.

On compare les résultats des cinq poses à ceux de la pose à froid, on obtient cinq points qui se placent bien sur une courbe montante.

Dans l'étude de la raie 2 288 on vérifie que pour la raie 3 403 qui se présente avec une intensité du même ordre les cinq points restent sur une horizontale.

Pour la raie 3 261 qui est plus intense, on compare avec la raie 3 610 dont l'intensité plus grande est du même ordre de grandeur.

ρ_0 étant le pouvoir réflecteur de la surface silice fondue-vide (à la température de la silice), on mesure ainsi le rapport ρ/ρ_0, ρ étant le pouvoir réflecteur de la surface silice fondue-vapeur de cadmium (à la température de la silice, c'est-à-dire celle de FC) à diverses valeurs de sa pression, laquelle est la pression saturante de la vapeur aux diverses valeurs de la température de la paroi la plus froide du tube (c'est-à-dire du four FF).

Pour la raie 2 288, on a, les résultats étant donnés en faisant les moyennes des meilleures expériences.

Température FF (°C)	Pression de la vapeur	Log ρ/ρ^0
550	37	0
595	80	0,07
645	160	0,16
693	315	0,28
742	600	0,41
790	1 000	0,49
839	1 500	0,52
887	2 350	0,53
Température du FC 950° C		

Les pressions sont exprimées en millimètres de mercure, les logarithmes sont les logarithmes décimaux.

On peut calculer ρ_0 par la formule :

$$\rho_0 = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2$$

en utilisant la valeur $n = 1,41$ où l'on a tenu compte de la température de la silice fondue. On peut alors avoir la valeur même de ρ. On trouve que pour les plus grandes valeurs de la pression que l'on a pu expérimenter, ρ a la valeur 0,14, alors que la forme de la courbe de Log ρ/ρ_0 fait penser à une saturation. On peut en conclure que si une partie des radiations 2 288 subit une réflexion métallique, ce ne peut être qu'une fraction peu importante de l'ensemble de ces radiations.

Pour la raie 3 261, les résultats sont moins nets. En se servant d'un grand nombre d'expériences on peut dire que l'on atteint pour Log ρ/ρ_0 à peine la valeur 0,11 aux environs de 850°. Il faudrait pouvoir augmenter sensiblement la pression de la vapeur. On doit noter d'ailleurs que le montage ne permet pas de séparer les radiations 3 261 de celles 3 252. Or, celles-ci n'ont guère de raison de subir la réflexion sélective. Leur présence ne peut que diminuer le rapport ρ/ρ_0.

CONCLUSIONS

Les résultats suivants ont été obtenus :

1° En résonance optique la vapeur de zinc montre pour la raie 2 139 le même phénomène que celle de cadmium pour la raie 2 288. La dépolarisation de la lumière émise qui est due à l'action d'un champ magnétique est plus faible que celle qu'on attendrait de l'assimilation de

l'atome à un électron oscillant harmoniquement. La durée de vie à l'état excité que l'on en déduit est cinq fois plus faible.

2° Dans les expériences avec une excitation à symétrie axiale pour le cadmium et la raie 3 261, l'influence du spin nucléaire explique parfaitement l'absence de polarisation totale observée avec le mélange naturel. L'expérience avec l'isotope 114 de spin nucléaire nul montre une polarisation sensiblement totale, tandis qu'avec les isotopes 111 et 113 de spin nucléaire 1/2 la polarisation observée de 0,44 s'accorde avec les prévisions théoriques. Pour la raie 2 288 du cadmium et la raie 2 139 du zinc, il est difficile de tirer des conclusions du fait de la résonance secondaire.

3° La réflexion sélective a été observée sur la vapeur de cadmium d'une façon particulièrement nette en ce qui concerne la raie 2 288. Une courbe du pouvoir réflecteur en fonction de la pression de la vapeur a pu être donnée jusqu'à des pressions de l'ordre de deux atmosphères. Pour la raie 3 261 le phénomène est encore faible à cette pression.

(Laboratoire de Physique Atomique
du Collège de France (Pr F. Perrin),
Place Marcelin-Berthelot, Paris-5e).

BIBLIOGRAPHIE

(1) H. Bruck. — *C. R.*, 1939, **208**, 1805.
(2) J. L. Cojan. — *Ann. Phys.*, 1954, **9**, 385.
(3) A. Ellett. — *Phys. Rev.*, 1929, **33**, 124.
(4) A. Ellett et L. Larrick. — *Phys. Rev.*, 1932, **39**, 294.
(5) N. P. Heydenburg. — *Phys. Rev.*, 1933, **43**, 640.
(6) H. Koenig et A. Ellett. — *Phys. Rev.*, 1932, **39**, 576.
(7) M. R. Lennuier. — *Ann. Phys.*, 1947, **2**, 233.
(8) MacNair. — *Phys. Rev.*, 1927, **29**, 677.
(9) P. Soleillet. — *C. R.*, 1927, **184**, 149.
(10) P. Soleillet. — *C. R.*, 1927, **185**, 198; 1928, **187**, 212, 723.
(11) P. Soleillet. — *Ann. Phys.*, 1929, **12**, 377.
(12) P. Soleillet. — *C. R.*, 1932, **194**, 783; 1932, **195**, 372; 1933, **196**, 1991; 1933, **197**, 46.
(13) P. Soleillet et S. Nikitine. — *C. R.*, 1935, **201**, 201; 1936, **202**, 1046.
(14) P. Soleillet et J. Martelly. — *Journ. Phys.*, 1941, **2**, 109.
(15) P. Soleillet et J. Ploquin. — *C. R.*, 1943, **217**, 368.
(16) A. Terenin. — *Zeitschr. f. Phys.*, 1925, **31**, 26.
(17) R. W. Wood. — *Phil. Mag.*, 1909, **18**, 187; 1912, **23**, 689.

Imprimé avec les *Annales de Physique*. *Le Gérant* : G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1960, 2e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 3380, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 4086 — 5-1960.

TABLE DES MATIÈRES

TOME V, 1er SEMESTRE

Imprimé avec les *Annales de Physique*. *Le Gérant* : G. MASS

DÉPÔT LÉGAL : 1960, 2e TRIMESTRE, No D'ORDRE 3380, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PA
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, No 4086. — 6-19

DÉTERMINATION DES CARACTÉRISTIQUES DE DÉTONATION DES EXPLOSIFS SOLIDES

J. Berger
Ingénieur en Chef des Poudres

J. Favier
Ingénieur des Arts et Manufactures

et Y. Nault
Ingénieur C. E. A.

Le calcul des caractéristiques de détonation des explosifs solides, c'est-à-dire la détermination *a priori* de grandeurs telles que la vitesse, la pression, la composition des produits de détonation, ... est passé du domaine d'action du savant à celui de l'ingénieur : depuis vingt ans la théorie hydrodynamique de la détonation a reçu de telles confirmations expérimentales qu'on ne peut plus guère douter qu'elle ne constitue au moins une vue globale satisfaisante des phénomènes liés à la détonation.

Pourtant lorsque l'ingénieur désire utiliser les résultats acquis en vue de projets techniques, il ne trouve pas devant lui un corps de doctrine rigide et homogène mais plutôt un ensemble de tentatives dont chacune revendique le mérite de représenter au mieux les faits expérimentaux connus. Il est par suite obligé de parcourir une littérature abondante avant d'arriver à faire un choix « éclairé » sur la méthode à suivre, à moins qu'il n'entreprenne une nouvelle tentative probablement ni meilleure ni pire que les précédentes.

Le présent mémoire a pour objet de résumer les principaux problèmes posés par le calcul des caractéristiques de détonation des explosifs solides et d'exposer les solutions que nous avons adoptées pour les résoudre.

SOMMAIRE

CHAPITRE 1

Les équations mécaniques de la théorie hydrodynamique.

1.1. L'onde de détonation idéale. — Si nous faisons abstraction des mécanismes complexes qui conduisent à la formation d'une onde de détonation pour imaginer une onde plane permanente se propageant dans un milieu explosif solide illimité, nous définissons une onde de détonation idéale. En fait, ce concept d'onde idéale n'a pas de réalité

physique car le milieu explosif est nécessairement fini et il en résulte en particulier que l'onde n'est jamais plane (Réf. 18, 23, 34). Cependant, l'expérience montre que la vitesse de détonation mesurée sur des cartouches cylindriques de diamètres croissants tend assez rapidement vers une limite tandis que la courbure de l'onde diminue, de sorte que l'on peut facilement imaginer ce qui se passerait pour une cartouche de diamètre infini.

Le schéma de l'onde idéale se présente donc ainsi : une onde plane Ω de vitesse constante D progresse dans l'explosif solide. Elle est suivie par une zone où se produit la réaction chimique de décomposition transformant l'explosif solide en produits de détonation en grande partie gazeux. Cette zone de réaction est elle-même permanente et, dans un plan ω situé à une distance constante du plan Ω la réaction de décomposition est terminée et les produits de détonation ont une vitesse u. Si l'on imagine un observateur lié à l'onde Ω il verra la matière solide entrer dans le plan Ω avec la vitesse D ; après une série de transformations s'opérant dans l'épaisseur de la zone de réaction, il voit les produits de détonation sortir du plan ω avec la vitesse $D - u$. Nous remarquerons que l'hypothèse de milieu explosif illimité revient finalement à négliger l'épaisseur finie de la zone de réaction, c'est-à-dire aussi la cinétique chimique des réactions de décomposition, et à considérer que les plans Ω et ω sont confondus. Enfin, à l'aval de la zone de réaction, les produits de détonation se détendent dans le milieu connexe à l'explosif selon un régime qui dépend des propriétés de ce milieu.

1.2. Les équations de conservation. — Nous n'insisterons pas sur ces relations bien connues depuis Hugoniot et nous ne les donnons ici que pour mémoire (pour une discussion plus approfondie voir par exemple Réf. 23) ; la pression, la masse spécifique et l'énergie interne spécifique sont respectivement désignées par p, ρ, E et sont affectées de l'indice (o) lorsqu'il s'agit des caractéristiques du milieu explosif solide non détoné, supposé au repos :

$$\rho_0 D = \rho(D - u)$$

$$p = \rho_0 D u$$

$$E - E_0 = \frac{1}{2} p\left(\frac{1}{\rho_0} - \frac{1}{\rho}\right) .$$

L'énergie interne du milieu constitué par les produits de détonation étant une fonction supposée connue des variables d'états (p et ρ par exemple), nous disposons de trois équations pour déterminer les quatre inconnues p, ρ, u, D ; une condition supplémentaire nous sera donc nécessaire pour achever la détermination des caractéristiques de l'onde.

En pratique, l'énergie interne est définie en fonction de la température car, pour les gaz, elle est plus étroitement dépendante de cette

variable d'état que des deux autres, de sorte que l'introduction de la température nécessite la connaissance de l'équation d'état du milieu. Pour calculer la variation d'énergie interne $E - E_0$ il est commode d'introduire un état fictif des produits de détonation caractérisé par l'indice ($_*$) : dans cet état fictif, les produits de détonation ont même composition que dans l'état final mais leur température est T_0 et leur masse spécifique ρ_0. Dès lors :

$$E - E_0 = (E - E_*) + (E_* - E_0).$$

$E - E_*$ représente ici la variation d'énergie interne d'un milieu inactif chimiquement, de composition bien déterminée, passant de l'état (ρ_0, T_0) à l'état (ρ, T) ; cette quantité ΔE est donc facile à calculer dès que les propriétés thermodynamiques du milieu sont connues.

$E_* - E_0$ représente la variation d'énergie interne à volume constant due à la transformation chimique : c'est au signe près la chaleur de réaction Q_r à volume constant, à la température T_0.

1.3. La condition de Chapman-Jouguet. — Nous venons de voir que, pour achever le calcul des grandeurs caractéristiques de la détonation, il nous manquait une équation ; celle-ci nous est fournie par la condition de Chapman-Jouguet (C.-J.) qui stipule que la vitesse relative de l'onde par rapport aux produits de détonation est égale à la célérité locale du son : $D - u = a$. Cette condition ne fait pas intervenir de nouvelle variable puisque la célérité du son a est calculable à partir des grandeurs définissant l'état thermodynamique du milieu.

Il n'existe pas à proprement parler de démonstration de cette condition C.-J. mais son application, étroitement liée à la théorie hydrodynamique de la détonation, fournit des résultats bien vérifiés par l'expérience ; de plus, les arguments théoriques qu'on peut fournir en sa faveur sont nombreux sinon absolument décisifs. Le concept même d'onde permanente implique l'indépendance de l'onde vis-à-vis des conditions aux limites qui lui sont imposées par le milieu connexe ; si donc l'onde de détonation ne doit pas être perturbée par des ondes de détente provenant du milieu aval et cheminant avec une vitesse relative égale à la célérité du son, ce doit être qu'elle-même se déplace avec cette vitesse. Or, la notion de célérité du son implique celle d'équilibre thermodynamique, de sorte que nous sommes amenés à considérer que le plan ω précédemment défini comme extrémité de la zone de réaction est celui où l'équilibre thermodynamique est atteint.

Nous renvoyons à des mémoires plus spécialisés (Réf. 8, 21, 36, 39, 58) pour la discussion approfondie de cette condition C.-J. en signalant toutefois qu'il subsiste une certaine ambiguïté sur la définition de l'équilibre thermodynamique et sur le calcul de la célérité du son dans ces conditions (Réf. 5, 6, 9, 38, 63).

CHAPITRE 2

L'équation d'état des produits de détonation.

Il semble que la principale difficulté à laquelle se heurtent les calculs des caractéristiques de détonation des explosifs solides réside dans le choix d'une équation d'état appropriée. Aux incertitudes relatives à la composition des produits de détonation vient s'ajouter le fait que le domaine de pressions (50 000 à 200 000 atm) et de températures (3 000 à 6 000° K) dans lequel on se place est inexploré du point de vue expérimental. L'accès théorique ne paraît pas non plus très aisé, car il s'agit d'un milieu gazeux à température moyennement élevée dont les densités sont de l'ordre de celles d'un liquide ou d'un solide ; en outre, l'étude des interactions entre molécules compliquées et de natures différentes est encore très peu avancée, de sorte que, même si l'on disposait d'une équation d'état satisfaisante pour un gaz pur dans les conditions voulues, il resterait à mettre au point une équation d'état pour le mélange des produits de détonation.

2.1. Éléments expérimentaux pour le choix d'une équation d'état. — La seule grandeur que l'on sache, à l'heure actuelle, mesurer avec une bonne précision (disons pour fixer les idées : 1 p. 100) est la vitesse de détonation D. Toutefois, la comparaison des valeurs calculées et des valeurs expérimentales ne permet pas de faire un choix parmi les différentes équations d'état proposées ; signalons les plus typiques :

— la première en date est probablement celle d'Abel, de la forme $p(v-\alpha)=n\mathrm{RT}$ où le covolume α est supposé constant ; elle est à la base des études présentées par A. Schmidt (Réf. 57) et J. F. Roth (Réf. 55) ;

— celle adoptée par M. A. Cook (Réf. 12) a la même forme $p(v-\alpha)=n\mathrm{RT}$ mais le covolume α est une fonction universelle de v indépendante de la température et de la composition ; partant des mêmes principes, P. Caldirola (Réf. 11) ne parvient pas à obtenir une loi $\alpha(v)$ indépendante de l'explosif ;

— les équations d'état proposées par H. Jones (Réf. 35) et Murgaï (Réf. 45) considèrent le covolume α comme une fonction de la seule pression, $\alpha=\alpha(p)$;

— l'équation de Kistiakowsky et Wilson (Réf. 39) de la forme $pv=n\mathrm{RT}(1+xe^{bx})$ avec $x=\frac{\mathrm{K}}{v\mathrm{T}^{a}}$ est également utilisée avec quelques ajustements par Fickett et Cowan (Réf. 26) ;

— l'équation de Landau et Staniukovich (Réf. 40) s'inspire des équations d'état utilisées pour les liquides ;

— enfin, celle de Taylor-Paterson (Réf. 48, 60) utilisant le modèle Boltzmann-Van der Waals conduit au calcul d'un covolume dépendant faiblement de la composition des produits de détonation.

Ces équations d'état (sauf la première peut-être qui n'a plus qu'un intérêt historique) ont un caractère théorico-empirique et, convenable-

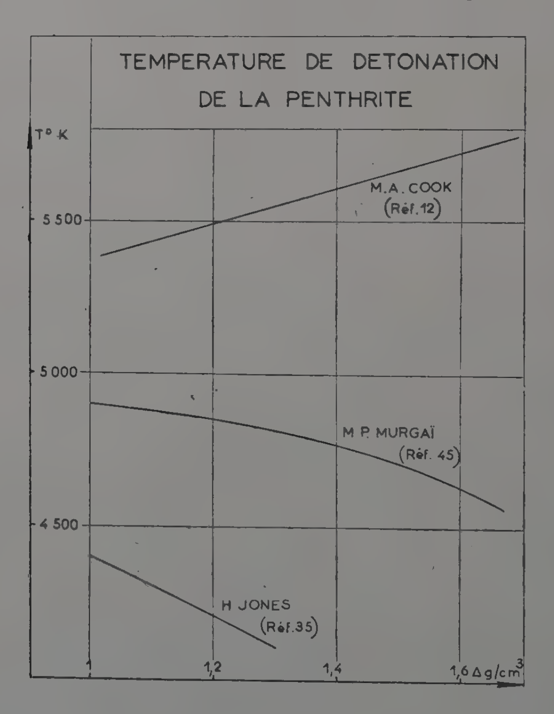


Fig. 2.1.

ment ajustées, permettent de prédire la vitesse de détonation des explosifs classiques avec une précision de l'ordre de 5 p. 100 ; cette grandeur se révèle donc comme un mauvais critère pour le choix d'une équation d'état. La température, la pression et la vitesse matérielle sont par contre beaucoup plus influencées par la forme de l'équation d'état adoptée.

En ce qui concerne la température de détonation, il suffira de comparer (fig. 2.1) quelques résultats concernant la penthrite à diverses densités de chargement, résultats obtenus par M. A. Cook (Réf. 12), H. Jones (Réf. 35) et M. P. Murgaï (Réf. 45) : il apparaît ainsi que la

TRINITROTOLUENE

p (hpz)
3.10⁵
2.10⁵
10⁵
$\rho_0 = 1{,}6\ g/cm^3$
$\rho_0 = 1\ g/cm^3$
LS (Réf. 40)
Co (Réf. 11)
AP (Réf. 2)
BW (Réf. 10)
T (Réf. 60)
C (Réf. 12)
1000
2000
u (m/s)

Fig. 2.2.

HEXOGENE

p (hpz)
3.10⁵
2.10⁵
10⁵
$\rho_0 = 1{,}6\ g/cm^3$
$\rho_0 = 1\ g/cm^3$
(Réf. 10) BW
C (Réf. 12)
AP (Réf. 2)
1000
2000
u m/s

Fig. 2.3.

température de détonation calculée est non seulement très sensible à la forme que l'on donne à l'expression du covolume α, mais encore se présente, suivant cette forme, comme une fonction soit croissante, soit décroissante de la densité de chargement.

Pour la pression et la vitesse matérielle, la situation est analogue et les figures 2.2, 2.3, 2.4 et 2.5 résument les résultats obtenus par différents auteurs pour quatre explosifs classiques considérés aux densités de 1 et 1,6 g/cm³. Les résultats relatifs à un explosif donné et une

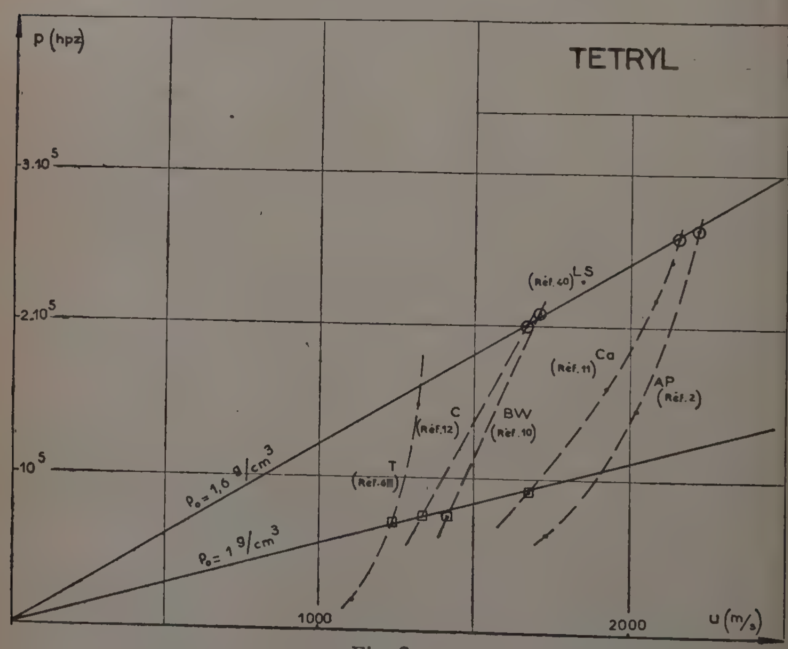


Fig. 2.4.

densité ρ_0 donnée se placent sur une droite issue de l'origine ($p = \rho_0 Du$ — équation de conservation des quantités de mouvement) puisque les différentes équations d'état conduisent très sensiblement à la même valeur D de la vitesse de détonation. On constate ainsi que la pression de détonation et la vitesse matérielle des produits de détonation atteignent des valeurs calculées variant du simple au double, et que ces valeurs se classent pratiquement dans le même ordre pour les différents explosifs ; ce dernier trait semble assez caractéristique de l'influence de l'équation d'état adoptée, étant donné les différences notables de composition existant entre les produits de détonation de ces divers explosifs.

Il apparaît en fin de compte que des mesures relativement grossières de l'une des grandeurs T, p ou u seraient de nature à préciser le choix de l'équation d'état. Malheureusement aucune expérience décisive n'a pu encore être mise au point, à notre connaissance tout au moins : la détermination de la température dans la zone de réaction n'a fait l'objet que d'un petit nombre de travaux (Réf. 27, 30) et semble très imprécise ; la mesure de la pression a donné lieu à de nombreux mémoires (Réf. 19, 20, 22, 29, 42) et les grandeurs mesurées sont

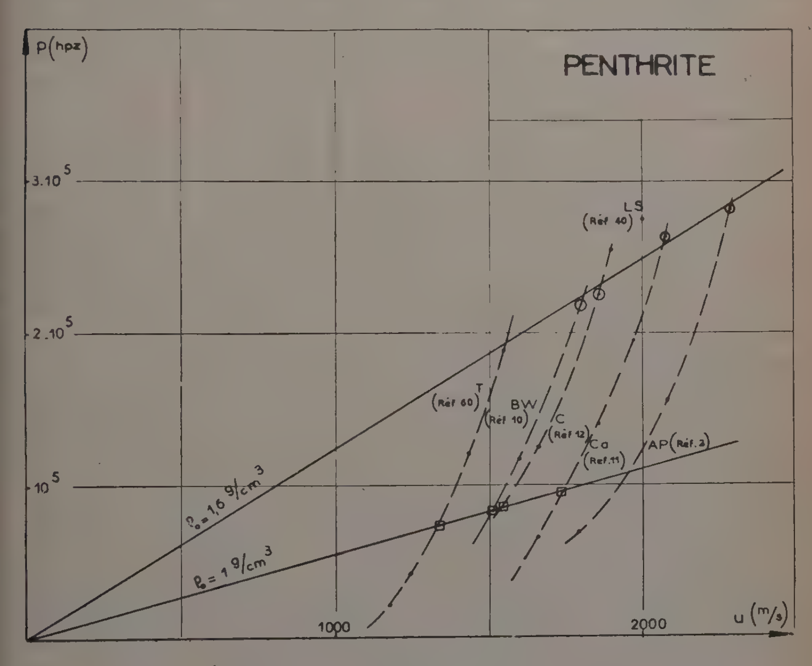


Fig. 2.5.

connues avec une bonne précision, mais il s'agit de méthodes indirectes et il faut une théorie comportant plus ou moins d'hypothèses pour remonter de ces grandeurs à la pression de détonation ; R. Schall (Réf. 56) propose la mesure directe de la densité des produits de détonation au moyen des rayons X ; enfin, en ce qui concerne les mesures directes de la vitesse matérielle, certaines tentatives ont été faites (Réf. 62) mais la précision actuelle des mesures est insuffisante.

Il résulte de cette brève discussion que le processus, qui consiste à déduire l'équation d'état des produits de détonation de mesures de la vitesse d'onde, ne conduit pas à une représentation nécessairement correcte de cette équation d'état ; il semble que cette méthode d'investi-

gation puisse fournir une bonne estimation des covolumes, mais aucune assurance ne peut être donnée quant aux pressions et températures ultérieurement calculées.

A cette occasion, il est intéressant de revenir sur le problème de la définition de la vitesse du son intervenant dans la condition Chapman-Jouguet (§ 1.3) ; si une discussion théorique demeure toujours possible, une solution expérimentale du problème, reposant sur les seules caractéristiques de détonation, c'est-à-dire relatives au plan C.-J., se présente comme impensable : les conséquences du choix de l'une ou l'autre vitesse du son quant aux caractéristiques de détonation sont pratiquement négligeables par rapport à celles résultant du choix d'une équation d'état.

2.2. Rappels théoriques concernant l'équation d'état des gaz. — 2.2-1. La manière la plus simple d'aborder l'équation d'état théorique des gaz purs consiste à appliquer le théorème du viriel aux n molécules-grammes contenues dans 1 g de gaz. On démontre (Réf. 53, 54) :

$$pv = n\mathrm{RT} + \frac{1}{3}\Sigma r\varphi(r).$$

Le premier terme du second membre constitue le viriel extérieur et correspond à l'action des molécules sur la paroi qui les maintient dans le volume v. Le second terme, ou viriel intérieur, représente les actions intermoléculaires que l'on saura en principe calculer lorsque l'on aura évalué la force $\varphi(r)$, positive dans le cas d'une répulsion, négative dans celui d'une attraction ; la seule hypothèse faite jusqu'à présent consiste à dire que les forces intérieures $\varphi(r)$ sont des forces centrales agissant entre deux molécules situées à la distance r l'une de l'autre : la sommation Σ doit donc s'appliquer à tous les couples de molécules contenues dans le volume v. Si les nN molécules (N, nombre d'Avogadro) étaient uniformément distribuées dans le volume considéré, le nombre de molécules situées autour d'une molécule donnée entre les sphères de rayon r et $r + dr$ serait égal à $\frac{4\pi r^2 dr n\mathrm{N}}{v}$, le nombre de couples de molécules dont les distances sont comprises entre r et $r + dr$ serait donc $\frac{2\pi(n\mathrm{N})^2 r^2 dr}{v}$. La distribution n'étant pas uniforme du fait de l'introduction des forces intérieures, ce nombre doit être multiplié par un facteur de probabilité qui a la forme $\exp[-\chi(r)/k\mathrm{T}]$ où k est la constante de Boltzmann et χ le potentiel des forces intérieures $\left(\varphi = -\frac{d\chi}{dr}\right)$. L'équation d'état devient alors :

$$pv = n\mathrm{RT} + \frac{2\pi(n\mathrm{N})^2}{3v}\int r^3\varphi(r)e^{-\frac{\chi(r)}{k\mathrm{T}}}dr.$$

Il suffit donc, en principe, de se donner le potentiel d'interaction moléculaire $\chi(r)$ pour achever le calcul de l'équation d état ; à ce stade de la discussion, les bornes de l'intégrale doivent être précisées et généralement on distingue les forces de contact qui agissent lorsque r est de l'ordre de grandeur du diamètre σ de la molécule, par opposition aux forces à grand rayon d'action pour lesquelles r croît jusqu'à l'infini.

Pour les premières, il s'agit de forces de répulsion ou de percussion : en première approximation, les molécules sont des sphères élastiques de diamètre σ ; les forces et le potentiel de répulsion sont très petits dès que $r \sim \sigma + \varepsilon$ et très grands dès que $r \sim \sigma - \varepsilon$; on peut donc écrire, $\varphi(r)$ force de répulsion étant positive :

$$\frac{1}{3}\Sigma r\varphi(r) = \frac{2\pi(nN)^2}{3v}\left|\int_{\sigma-\varepsilon}^{\sigma+\varepsilon}\sigma^3 e^{-\frac{\chi}{kT}}d\chi\right|$$

$$= \frac{2\pi(nN)^2\sigma^3}{3v}\left|\int_0^{\infty} e^{-\frac{\chi}{kT}}d\chi\right|$$

$$= \frac{2\pi n^2N\sigma^3}{3}\frac{RT}{v} = b\frac{nRT}{v}$$

en posant $b = n\left(\frac{2\pi N\sigma^3}{3}\right)$, covolume de Van der Waals relatif à 1 g de gaz, c'est-à-dire à n molécules-grammes.

En ce qui concerne les forces à grand rayon d'action, il s'agit de forces intermoléculaires d'attraction qu'on peut supposer en première approximation peu variables avec la distance et assez peu intenses pour ne pas modifier la répartition uniforme des molécules ; $\varphi(r)$ force d'attraction étant négative, on peut alors sensiblement écrire :

$$\frac{1}{3}\Sigma r\varphi(r) \sim -\frac{2\pi(nN)^2}{3v}\left|\int_\sigma^{\infty} r^3\varphi(r)dr\right| = -\frac{a}{v}$$

en posant :

$$a = \frac{2\pi(nN)^2}{3}\left|\int_\sigma^{\infty} r^3\varphi(r)dr\right|.$$

L'équation d'état prend alors la forme :

$$p = \frac{nRT}{v}\left(1 + \frac{b}{v}\right) - \frac{a}{v^2}$$

qui, lorsque le rapport b/v est faible, peut être mise sous la forme habituelle de l'équation de Van der Waals :

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = nRT.$$

2.2-2. On sait qu'il s'agit là d'une représentation caduque de l'équation d'état, mais elle est perfectible moyennant une complication du schéma d'interaction moléculaire. L'hypothèse des chocs peut être

améliorée en tenant compte de la présence d'autres molécules autour des deux molécules entrant en collision ; on arrive ainsi à l'expression plus exacte suivante, valable pour les molécules sphériques rigides, et connue sous le nom d'équation de Boltzmann-Van der Waals :

$$p = \frac{nRT}{v}\left[1 + \frac{b}{v} + \frac{5}{8}\frac{b^2}{v^2} + 0{,}287\frac{b^3}{v^3} + \dots\right] - \frac{a}{v^2}.$$

2.2-3. Toutefois, on est encore loin d'avoir épuisé toutes les possibilités de recherche théorique et la mécanique quantique statistique permet d'obtenir des développements beaucoup plus satisfaisants pour l'équation d'état des gaz comprimés. Nous ne croyons pas devoir insister sur ces recherches qui dépassent très nettement l'objectif technique du présent travail ; disons seulement que l'équation d'état peut se mettre sous la forme d'un développement :

$$\frac{pv}{nRT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots$$

où les coefficients du viriel B, C... sont des fonctions de la température que l'on sait en principe calculer (Réf. 3). Le second coefficient du viriel, B, représente les écarts par rapport au gaz parfait dus aux interactions entre deux molécules ; le troisième coefficient du viriel, C, les écarts dus aux interactions entre trois molécules... Remarquant qu'aux hautes températures l'énergie interne d'un gaz semble être une fonction linéaire de la densité, Hirschfelder et Roseweare démontrent que dans ces conditions les troisième, quatrième ... coefficients du viriel doivent être indépendants de la température (Réf. 31) ; les valeurs des coefficients se calculent alors en fonction du covolume de Van der Waals et ces auteurs proposent :

$$\frac{pv}{nRT} = 1 + \frac{B(T)}{v} + 0{,}625\frac{b^2}{v^2} + 0{,}287\frac{b^3}{v^3} + 0{,}193\frac{b^4}{v^4}$$

le dernier terme étant ajouté de manière qu'à très haute pression, le raccordement puisse s'effectuer avec l'équation d'état proposée par Eyring (Réf. 32) dans le domaine de densité des liquides.

Le développement ainsi proposé est formellement identique à celui de Boltzmann-Van der Waals si l'on identifie B(T) avec $b - \frac{a}{nRT}$; cette manière de procéder présente pourtant l'inconvénient d'associer deux termes qui, dans le schéma initial, symbolisaient des forces d'effets contraires. Or on sait que le second coefficient du viriel passe par un maximum lorsque la température croît et il a été estimé qu'il fallait atteindre une température de l'ordre de trois fois celle qui correspond à ce maximum pour pouvoir négliger les forces d'attraction ; pour l'azote cette température serait de l'ordre de 7 000° K. Ainsi, à très haute température, les forces de répulsion sont dominantes mais il est cependant possible, dans les conditions particulières réalisées dans les

phénomènes de détonation, qu'on ne puisse complètement négliger les forces d'attraction.

2.2-4. Nous voudrions maintenant revenir à notre problème et rappeler qu'en pratique, nous n'aurons pas à utiliser l'équation d'état d'un gaz pur mais celle d'un mélange de gaz dont les molécules pour la plupart ne possèdent pas la symétrie sphérique si propice aux calculs théoriques, et ont des champs de forces interagissant les uns sur les autres. Dans le cas d'un mélange de deux gaz, le second coefficient du viriel de l'équation d'état du mélange B s'écrit :

$$B = x_1^2 B_{11} + x_2^2 B_{22} + 2x_1 x_2 B_{12}$$

B_{11} et B_{22} étant les seconds coefficients du viriel pour chacun des gaz purs et le coefficient B_{12} résultant des interactions d'une molécule du premier gaz sur une molécule du second, x_1 et x_2 représentant les proportions molaires de chacun des gaz. Dans la majorité des cas, on ne connaît pas B_{12} et l'on se contente d'appliquer une règle d'additivité pondérée :

$$B \simeq x_1 B_{11} + x_2 B_{22}.$$

L'erreur commise ne peut être estimée que dans les cas où l'on a calculé B_{12} car ce coefficient n'est pas égal à la moyenne arithmétique $\frac{1}{2}(B_{11} + B_{22})$; par exemple, pour le mélange hélium-argon à 5 000° K on trouve (Réf. 1) :

$$B_{11} = 5{,}4 \qquad B_{22} = 22{,}1 \qquad B_{12} = 12{,}2.$$

Dans des mélanges aussi complexes que ceux résultant de la détonation d'un explosif solide, il devient impossible de chiffrer l'erreur commise en appliquant la règle d'additivité.

2.2-5. En conclusion, ces différentes considérations nous conduisent à penser qu'il ne doit pas être souhaitable, dans l'état actuel de nos connaissances, de rechercher une équation d'état trop raffinée pour représenter le comportement des produits gazeux de la détonation. Un dernier argument en faveur de cet abandon résulte de recherches expérimentales récentes qui tendent à montrer que les produits de détonation sont dans un état très particulier ; les très fortes conductibilités observées dans la zone de réaction (Réf. 13) et dans la zone de préamorçage d'un explosif choqué (Réf. 7) indiquent qu'il y aurait un nombre d'électrons libres beaucoup plus grand que ne peut l'expliquer l'ionisation purement thermique des molécules ; des forces de cohésion importantes prendraient alors naissance donnant au mélange gazeux de la zone de réaction une structure quasi métallique.

CHAPITRE 3

Aspect thermochimique du problème.

Le caractère essentiel permettant de distinguer un phénomène de détonation d'un phénomène de choc réside dans sa permanence : une onde de détonation se propageant à vitesse constante est entretenue par l'apport énergétique dû à la réaction chimique de décomposition de l'explosif. On est ainsi conduit à étudier tout un processsus physico-chimique non instantané, mais permanent.

Le postulat à la base de la théorie hydrodynamique de la détonation permet précisément de s'affranchir de cette étude. Le problème se limite à la connaissance de la composition des produits de détonation, problème classique, mais quelque peu hors normes en raison des conditions exceptionnelles de température et de pression.

3.1. Discussion de l'hypothèse d'établissement de l'équilibre chimique. — A la base de l'étude chimique du problème se trouve admise l'hypothèse selon laquelle, dans le plan Chapman Jouguet, la réaction chimique est complète et l'équilibre atteint. Si cette hypothèse apparaît comme admissible dans le cas des explosifs organiques classiques, il semble que le problème doive être envisagé sous un angle quelque peu différent dans le cas d'explosifs présentant des additions diverses et plus particulièrement des additions métalliques.

Cette difficulté a été mise en évidence expérimentalement (Réf. 4) : des mesures de vitesse de détonation D sont effectuées sur des cartouches de densité de chargement Δ et de diamètres $\varnothing$ différents, avec un explosif à base de penthrite et d'aluminium, convenablement allégé. Les résultats des mesures présentent une anomalie au voisinage du diamètre $\varnothing = 6$ cm : la vitesse de détonation apparaît comme réglée par deux systèmes de réaction différents, suivant que le diamètre de la cartouche est inférieur à 6 cm ou supérieur à 6,5 cm (fig. 3.1) ; tenant compte de temps de réaction nettement différents pour chacune des deux phases, organique et métallique, le phénomène peut être interprété au moyen du schéma géométrique de la détonation (Réf. 14).

En conclusion, si dans le cas des explosifs organiques, il semble correct d'admettre que la réaction chimique est complète et l'équilibre atteint, au contraire, dans le cas d'explosifs contenant une addition à laquelle correspond un temps de réaction relativement plus important, cette même hypothèse doit, dans certains cas, être limitée à la seule phase relative à l'explosif classique. En ce qui concerne l'addition, son rôle dépend du diamètre de la cartouche, c'est-à-dire de la courbure de

l'onde de détonation ; un double problème de cinétique chimique et de mécanique des fluides se présente : suivant les conditions, la réaction relative à l'addition peut être considérée comme plus ou moins avancée dans le plan Chapman-Jouguet. Les deux cas extrêmes suivants peuvent être envisagés. Dans un premier cas, la totalité de l'addition participe énergétiquement à l'établissement de l'onde permanente de détonation. Dans l'autre cas, cette même addition n'a qu'un effet postérieur à la détonation : augmentation du travail spécifique de l'explosif due à

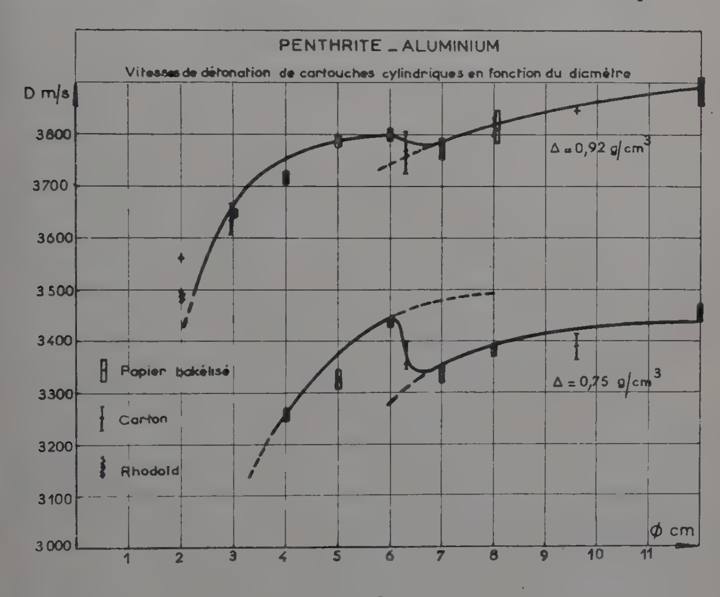


Fig. 3.1.

une réaction relativement lente sur les produits de détonation d'origine organique et ayant pour effet de s'opposer à la chute rapide de pression derrière le front de détonation.

3.2. Composition des produits de détonation. — L'étude générale du problème de la composition des produits de détonation, dans le plan Chapman-Jouguet, sera maintenant limitée au cas d'un explosif de composition initiale de la forme $C_XH_YO_ZN_W$, et il sera admis qu'en ce plan la réaction de détonation est complète et l'équilibre chimique atteint.

3.2-1. Un explosif ayant une composition initiale de la forme précédente, même si cette composition est stœchiométrique, ne saurait conduire à des produits de détonation ne contenant que gaz carbonique,

vapeur d'eau et azote : les conditions de température et de pression correspondant à la détonation sont telles qu'il est impossible d'admettre une composition ainsi idéalisée ; il est indispensable de tenir compte d'un certain nombre d'équilibres de réduction, dissociation...

Le calcul de divers explosifs, qu'ils soient à tendance suroxygénée ou surcarbonée, montre cependant qu'il est acceptable de se limiter à une équation de réaction de la forme simplifiée suivante :

$$C_X H_Y O_Z N_W \rightarrow \alpha CO_2 + \beta CO + \gamma H_2O + \delta H_2 + \eta O_2 + \frac{W}{2} N_2 + \varepsilon C.$$

L'étude des constantes d'équilibre thermodynamique relatives à des corps tels que l'hydrogène, l'oxygène et l'azote atomiques, le protoxyde et le bioxyde d'azote, l'ammoniac et le méthane, indique en effet qu'aux températures et pressions de détonation, leur présence est négligeable (tout au moins pour la gamme habituelle des densités de chargement).

Ainsi, le problème de la détermination de la composition des produits de détonation consiste à tenir compte des seuls équilibres suivants (K, constante d'équilibre — G, terme correctif d'imperfection) :

— réduction du gaz carbonique :

$$CO_2 + C \rightleftarrows 2CO$$

$$G_9K_9 = \frac{p}{n}\frac{\beta^2}{\alpha}$$

— réaction du gaz à l'eau :

$$CO_2 + H_2 \leftrightarrows CO + H_2O$$

$$G_0K_0 = \frac{\beta}{\alpha}\frac{\gamma}{\delta}$$

— dissociation de la vapeur d'eau :

$$2H_2O \rightleftarrows 2H_2 + O_2$$

$$G_6K_6 = \frac{p}{n}\frac{\delta^2}{\gamma^2}\eta$$

— tenant compte des équilibres de réaction du gaz à l'eau et de dissociation de la vapeur d'eau, il est bien entendu implicitement tenu compte des équilibres suivants :

$$\left\{\begin{array}{l} 2CO_2 \leftrightarrows 2CO + O_2 \\ G_6K_6 \cdot (G_0K_0)^2 = \frac{p}{n}\frac{\beta^2}{\alpha^2}\eta \end{array}\right. \qquad \left\{\begin{array}{l} CO_2 \leftrightarrows C + O_2 \\ \overline{GK} = \frac{G_6K_6(G_0K_0)^2}{G_9K_9} = \frac{\eta}{\alpha} \end{array}\right.$$

3.2 2. Considérons maintenant une réaction d'équilibre :

$$\Sigma A_i \leftrightarrows \Sigma A_f$$

dont l'équilibre thermodynamique est traduit par la relation suivante, p_i et p_f désignant les pressions partielles des constituants A_i et A_f :

$$GK = \frac{\Pi p_f}{\Pi_i} .$$

Tant que tous les constituants participant à la réaction interviennent dans l'expression $[\Pi p_f/\Pi p_i]$ (absence de phase solide), la disparition quasi complète de l'un ou l'autre de ces constituants conduit à des variations du rapport $[\Pi p_f/\Pi p_i]$ telles que l'équilibre peut toujours être satisfait quelles que soient la température et la pression. Ainsi, les équilibres relatifs à la réaction du gaz à l'eau et à la dissociation de la vapeur d'eau (ou du gaz carbonique) interviendront toujours dans l'étude de la composition des produits de détonation.

Au contraire, dans le cas où l'existence d'un constituant n'est pas traduite dans le rapport $[\Pi p_f/\Pi p_i]$ (présence d'une phase solide réactive), la disparition totale de ce constituant peut se produire avant que le rapport $[\Pi p_f/\Pi p_i]$ n'ait atteint la valeur GK c'est-à-dire avant que l'équilibre ne soit satisfait. Ainsi, l'équilibre relatif à la réduction du gaz carbonique pose un problème d'existence, caractérisé par les conditions :

$$\varepsilon > 0, \qquad G_9K_9 = \frac{p}{n}\frac{\beta^2}{\alpha} \qquad \text{d'une part,}$$

$$\varepsilon = 0, \qquad G_9K_9 > \frac{p}{n}\frac{\beta^2}{\alpha} \qquad \text{d'autre part.}$$

3.2-3. En ce qui concerne le calcul de la composition des produits de détonation (Réf. 24), deux cas sont donc à distinguer suivant que l'équilibre relatif à la réduction du gaz carbonique intervient ou non ; suivant le cas, la détonation donne lieu ou non à formation de carbone. Les explosifs tels qu'ils conduisent obligatoirement à formation d'un dépôt de carbone seront dits surcarbonés ; inversement, les explosifs tels qu'ils ne donnent jamais lieu à formation d'un dépôt de carbone seront dits suroxygénés.

L'étude mathématique du problème a été effectuée pour chacun des deux cas (annexes 3.1 et 3.2). Les résultats obtenus peuvent être groupés et présentés de la façon suivante :

$Z < X$. — L'explosif est automatiquement du type surcarboné ; l'équilibre relatif à la réduction du gaz carbonique peut toujours être satisfait. Un tel explosif sera donc calculé en tenant compte des équilibres :

— de réaction du gaz à l'eau,
— de dissociation de la vapeur d'eau,
— de réduction du gaz carbonique.

$2X(1 + \overline{GK}) + Y/2 < Z$. — L'explosif est automatiquement du type suroxygéné ; il y a disparition du carbone avant que l'équilibre de

réduction du gaz carbonique ne soit satisfait. Un tel explosif sera donc calculé en tenant compte des équilibres :

— de réaction du gaz à l'eau,
— de dissociation de la vapeur d'eau.

$X < Z < 2X(1 + \overline{GK}) + Y/2$. — Un tel explosif sera dit du type sous-oxygéné et sous-carboné ; suivant la pression et la température de détonation, il se comporte soit comme un surcarboné, soit comme un suroxygéné. Ayant défini P (annexes 3.1 et 3.2) et p désignant la pression de détonation, cette condition de température et de pression peut être mise sous la forme suivante : un tel explosif se comporte et se calcule

— comme un explosif surcarboné, si $p > P$,
— comme un explosif suroxygéné, si $p < P$.

Outre la composition atomique de l'explosif, ces dernières conditions

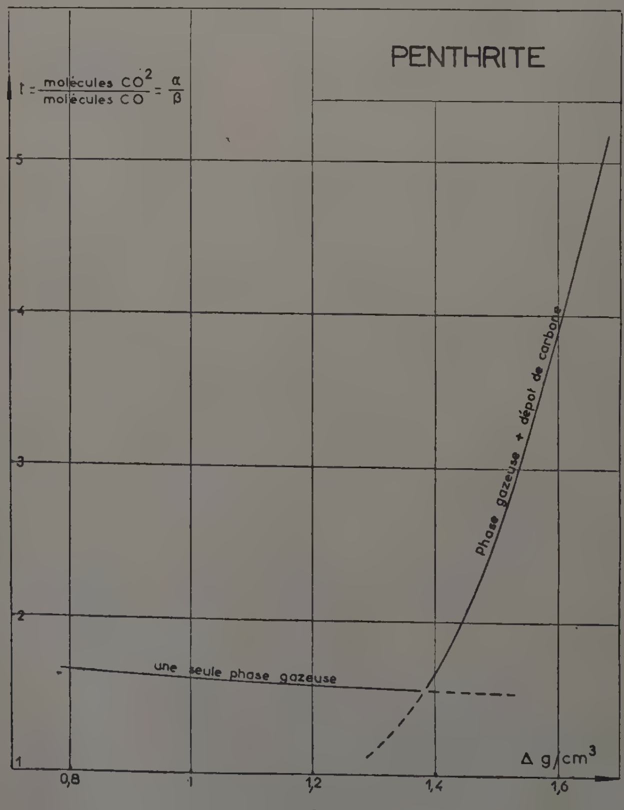


Fig. 3.2.

ont intervenir des grandeurs thermochimiques afférentes à la détonaion ; quelques tâtonnements sont donc nécessaires avant d'effectuer le alcul. Cependant, avec quelque habitude, il est généralement facile de révoir si un explosif est d'un type ou de l'autre. Enfin, dans le cas xtrême où l'explosif étudié est vraiment à la limite de la surcarbonaion et de la suroxygénation, les écarts présentés par les deux modes le calcul sont assez faibles pour que les résultats obtenus par la méthode doptée à tort puissent être conservés pour poursuivre les calculs par la néthode convenable.

3.2.4. D'une manière générale, les explosifs solides classiques se résentent, soit comme des explosifs du type surcarboné (di ou trinitrooluène), soit comme des explosifs du type sous-oxygéné et sous-carboné e comportant comme des explosifs surcarbonés sur toute l'étendue de a gamme de leurs densités de chargement (hexogène-tétryl).

La penthrite, par contre, explosif du type sous-oxygéné et sous-car-

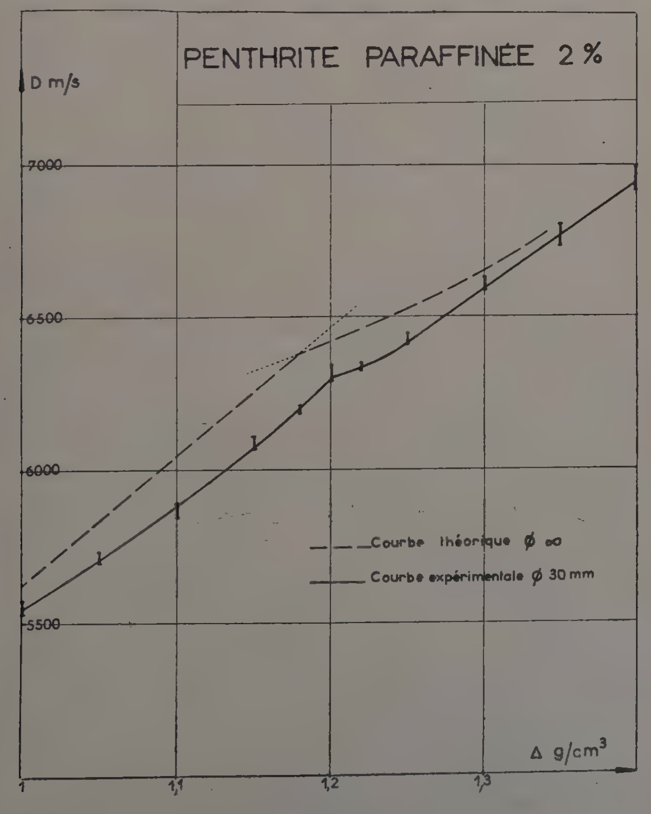


Fig. 3.3.

boné, présente la particularité de se comporter, suivant sa densité de chargement, comme un explosif soit suroxygéné (faibles densités), soit surcarboné (fortes densités). Le passage de l'un à l'autre mode de calcul ne va pas sans impliquer un certain problème de continuité. L'étude des conditions particulières, caractéristiques de chacun des deux modes de calcul, montre immédiatement qu'à leur frontière commune ces deux modes conduisent à deux systèmes d'équations identiques ; ainsi, si discontinuité il y a, cette discontinuité ne peut se manifester que sous la forme d'une discontinuité de second ordre. Le calcul numérique des caractéristiques de détonation de la penthrite à différentes densités de chargement Δ, fait effectivement apparaître une très nette discontinuité de pente sur le paramètre $t = \alpha/\beta$ choisi pour caractériser la composition des produits de détonation (fig. 3.2). Cette discontinuité se retrouve sous la même forme sur la courbe traduisant les variations de la vitesse de détonation D en fonction de la densité Δ.

L'existence de cette discontinuité de pente a été vérifiée expérimentalement ; les mesures ont été effectuées sur des cartouches de penthrite additionnée de 2 p. 100 de paraffine, de ce fait la discontinuité se présente pour une densité de chargement moindre ; les résultats des mesures effectuées sur des cartouches de 30 mm de diamètre sont portés sur la figure 3.3.

La constatation d'un tel phénomène ne présente certainement pas beaucoup d'intérêt pratique ; mais en revanche, il est de nature à nous rassurer quant à la valeur des principes de calcul des caractéristiques de détonation des explosifs.

ANNEXE 3.1

$$C_XH_YO_ZN_W \rightarrow \alpha CO_2 + \beta CO + \gamma H_2O + \delta H_2 + \eta O_2 + \frac{W}{2} N_2 + \varepsilon C.$$

L'étude mathématique du problème consiste en l'étude du système d'équations et d'inéquations suivant :

$$\left\{\begin{aligned} X &= \alpha + \beta + \varepsilon \\ \frac{Y}{2} &= \gamma + \delta \\ Z &= 2\alpha + \beta + \gamma + 2\eta \\ G_0K_0 &= \frac{\beta}{\alpha}\frac{\gamma}{\delta} \\ G_6K_6 &= \frac{p}{n}\eta\left(\frac{\delta}{\gamma}\right)^2 \\ G_9K_9 &= \frac{p}{n}\frac{\beta^2}{\alpha} \\ n &= \alpha + \beta + \gamma + \delta + \eta + \frac{W}{2} \end{aligned}\right. \qquad \begin{aligned} \alpha &> 0 \\ \beta &> 0 \\ \gamma &> 0 \\ \delta &> 0 \\ \eta &> 0 \\ \varepsilon &> 0. \end{aligned}$$

Posant :

$$\frac{\alpha}{\beta} = t$$

$$\overline{GK} = \frac{G_6K_6 \cdot (G_0K_0)^2}{G_9K_9},$$

l'étude du système précédent se réduit à celle du système suivant :

$$\begin{cases} f \equiv \left(Z + \frac{Y}{2} + W\right) G_0K_0(1 + \overline{GK})t^3 \\ \qquad + \left[(Z + Y + W)(1 + \overline{GK}) + \left(Z + \frac{W}{2}\right) G_0K_0\right]t^2 \\ \qquad - \left[\left(Z - \frac{Y}{2}\right) G_0K_0 \frac{p}{G_9K_9} - \left(Z + \frac{Y}{2} + \frac{W}{2}\right)\right]t - \frac{p}{G_9K_9} Z = 0 \\ t > 0 \\ g \equiv \left(Z - \frac{Y}{2}\right) G_0K_0 t + Z > 0 \\ h \equiv G_0K_0\left[2X(1 + \overline{GK}) - \left(Z - \frac{Y}{2}\right)\right]t^2 \\ \qquad + \left[2X(1 + \overline{GK}) - Z + G_0K_0\left(X + \frac{Y}{2} - Z\right)\right]t + X - Z > 0 \end{cases}$$

Le calcul montre que l'équation, $f = 0$, admet toujours une racine positive et une seule, satisfaisant toujours l'inégalité $g > 0$. En outre :

— si $Z < X$, l'inégalité $h > 0$ est toujours satisfaite ; le système admet donc une solution et une seule ;

— si $2X(1 + \overline{GK}) + \frac{Y}{2} < Z$, l'inégalité $h > 0$ n'est jamais satisfaite ; le système n'admet pas de solution ;

— si $X < Z < 2X(1 + \overline{GK}) + \frac{Y}{2}$, l'inégalité $h > 0$, n'est satisfaite qu'à la condition suivante :

$$p > P = G_9K_9 \frac{\left[\left(Z + \frac{Y}{2} + W\right) G_0K_0(1 + \overline{GK})\psi^3 + \left[(Z + Y + W)(1 + \overline{GK}) + \left(Z + \frac{W}{2}\right) G_0K_0\right]\psi^2 + \left[Z + \frac{Y}{2} + \frac{W}{2}\right]\psi\right]}{Z + \left(Z - \frac{Y}{2}\right) G_0K_0\psi}$$

avec :

$$\psi = -\frac{\left[2X(1 + \overline{GK}) - Z + G_0K_0\left(X + \frac{Y}{2} - Z\right)\right]}{2G_0K_0\left[2X(1 + \overline{GK}) + \frac{Y}{2} - Z\right]}$$

$$+ \sqrt{\left[\frac{2X(1 + \overline{GK}) - Z + G_0K_0\left(X + \frac{Y}{2} - Z\right)}{2G_0K_0\left[2X(1 + \overline{GK}) + \frac{Y}{2} - Z\right]}\right]^2 + \frac{Z - X}{G_0K_0\left[2X(1 + \overline{GK}) + \frac{Y}{2} - Z\right]}}.$$

Suivant que cette condition est satisfaite ou non, le système admet, ou non, une solution et une seule.

ANNEXE 3.2

$$C_XH_YO_ZN_W \rightarrow \alpha CO_2 + \beta CO + \gamma H_2O + \delta H_2 + \eta O_2 + \frac{W}{2} N_2$$
$$\varepsilon = 0.$$

L'étude mathématique du problème conduit à l'étude du système d'équations et d'inéquations suivant :

$$\left\{\begin{array}{l} X = \alpha + \beta \\ \frac{Y}{2} = \gamma + \delta \\ Z = 2\alpha + \beta + \gamma + 2\eta \\ G_0K_0 = \frac{\beta}{\alpha} \cdot \frac{\gamma}{\delta} \\ G_6K_6 = \frac{p}{n}\eta\left(\frac{\delta}{\gamma}\right)^2 \\ n = \alpha + \beta + \gamma + \delta + \eta + \frac{W}{2} \end{array}\right. \qquad \begin{array}{l} \alpha > 0 \\ \beta > 0 \\ \gamma > 0 \\ \delta > 0 \\ \eta > 0 \\ G_9K_9 > \frac{p}{n}\frac{\beta^2}{\alpha} \end{array}$$

Posant :

$$\frac{\alpha}{\beta} = t$$
$$\overline{GK} = \frac{G_6K_6(G_0K_0)^2}{G_9K_9},$$

l'étude de ce système se réduit à celle du système suivant :

$$\left\{\begin{array}{l} f = \left(\frac{Y}{2} + Z + W\right) G_0K_0 t^4 \\ \qquad + \left[(Y + Z + W) + \left(X + \frac{Y}{2} + Z + W\right)G_0K_0\right]t^3 \\ \qquad + \left[(X + Y + Z + W) - G_0K_0\left(Z - 2X - \frac{Y}{2}\right)\frac{p}{G_6K_6(G_0K_0)^2}\right]t^2 \\ \qquad - \left[(Z - 2X) + \left(Z - X - \frac{Y}{2}\right)G_0K_0\right]\frac{p}{G_6K_6(G_0K_0)^2}\, t \\ \qquad - (Z - X)\frac{p}{G_6K_6(G_0K_0)^2} = 0 \\ t > 0 \\ g \equiv 1 - \frac{G_6K_6(G_0K_0)^2}{p} t^2 > 0 \\ h \equiv G_0K_0\left[2X(1 + \overline{GK}) - \left(Z - \frac{Y}{2}\right)\right]t^2 \\ \qquad + \left[2X(1 + \overline{GK}) - Z + G_0K_0\left(X + \frac{Y}{2} - Z\right)\right]t + X - Z < 0. \end{array}\right.$$

Le calcul conduit aux résultats suivants :

— si $Z < X$, l'équation $f = 0$ n'admet pas de racine positive, c'est-à-dire est incompatible avec la condition $t > 0$ (elle est de même incompatible avec la condition d'inégalité $h < 0$). Le système n'admet pas de solution ;

— si $2X(1 + \overline{GK}) + \frac{Y}{2} < Z$, l'équation $f = 0$ admet toujours une racine positive et une seule ; cette racine satisfait toujours les inégalités $g > 0$ d'une part et $h < 0$ d'autre part. Le système admet une solution et une seule ;

— si $X < Z < 2X(1 + \overline{GK}) + \frac{Y}{2}$, l'équation $f = 0$ admet toujours une racine positive et une seule, satisfaisant toujours l'inégalité $g > 0$. Mais l'inégalité $h < 0$ n'est vérifiée que si est satisfaite la condition :

$p < P \equiv$ (définition de P donnée dans l'annexe 3.1).

Suivant que cette condition est ou non satisfaite, le système admet ou non une solution et une seule.

CHAPITRE 4

Constantes et grandeurs thermochimiques

nécessaires au calcul des caractéristiques de détonation des explosifs, dans le cas des gaz parfaits.

Le calcul des caractéristiques de détonation des explosifs nécessite la connaissance de certaines grandeurs thermochimiques. La présente étude se propose simplement de préciser les valeurs adoptées dans le cas où les produits de détonation sont considérés comme parfaits ; pour chacune d'elles nous préciserons les références bibliographiques et les éléments thermodynamiques ayant conduit à leur obtention.

4.1. **Energies internes.** — Les produits de détonation étant considérés comme parfaits, leur énergie interne est une fonction univoque de la température. Les valeurs proposées pour différentes températures T par Pike (Réf. 49), par Hirschfelder (Réf. 33) et par le National Bureau of Standards (Réf. 47), sont présentées dans le tableau (4.I). Ces valeurs correspondent à la variation d'énergie interne ΔE entre les températures $T_0 = 300°$ K et $T°$ K.

Le calcul des caractéristiques de détonation étant effectué sur machine arithmétique, il était intéressant de traduire en formule les lois de variation des énergies internes. Une équation du type :

$$[\Delta E]_{T_0 = 300° K}^{T° K} = -A + BT + CT^2$$

est apparue acceptable. Les coefficients des formules relatives aux différents corps intervenant dans le calcul des explosifs sont les suivants (tableau 4.II) :

TABLEAU 4.I

$[\Delta E]_{T_0 = 3000\,K}^{T^\circ K}$ (calorie/mole)					
	T (° K)	Pike (réf. 49)	Hirschfelder (réf. 33)	N. B. S. (réf. 47)	Formule adoptée
(CO_2)	2 000	18 435	18 525	18 503	18 370
	3 000	31 088	31 349	31 320	31 330
	3 500	37 546	37 925	37 891	37 911
	4 000	44 060	44 580	44 544	44 560
	4 500	50 623	51 304	51 257	51 276
	5 000	57 232	58 088	58 031	58 060
	5 500	(63 918)		(64 854)	64 911
	6 000	(70 691)		(71 740)	71 830
(CO)	2 000	10 173	10 177	10 173	10 090
	3 000	16 983	16 990	16 983	16 980
	3 500	20 454	20 462	20 458	20 459
	4 000	23 957	23 963	23 957	23 960
	4 500	27 476	27 487	27 485	27 484
	5 000	31 029	31 031	31 029	31 030
	5 500	(34 601)		(34 590)	34 599
	6 000	(38 196)		(38 173)	38 190
(H_2O)	2 000	14 001	14 047	13 886	13 570
	3 000	24 867	24 952	24 422	24 870
	3 500	30 621	30 736	29 949	30 644
	4 000	36 497	36 660	35 572	36 500
	4 500	42 462	42 708	41 261	42 439
	5 000	48 457	48 845	47 005	48 460
	5 500	(54 486)		(52 796)	54 564
	6 000	(60 505)		(58 630)	60 750
(H_2)	2 000	9 256	9 267	9 257	9 070
	3 000	15 784	15 797	15 782	15 780
	3 500	19 242	19 255	19 235	19 244
	4 000	22 777	22 803	22 781	22 780
	4 500	26 397	26 423	26 397	26 389
	5 000	30 071	30 104	30 071	30 070
	5 500	(33 784)		(33 795)	33 824
	6 000	(37 557)		(37 563)	37 750
(N_2)	2 000	10 035	10 041	10 030	9 960
	3 000	16 797	16 808	16 791	16 800
	3 500	20 253	20 267	20 250	20 257
	4 000	23 739	23 755	23 735	23 740
	4 500	27 258	27 284	27 250	27 248
	5 000	30 776	30 796	30 785	30 780
	5 500	(34 320)		(34 336)	34 337
	6 000	(37 876)		(37 911)	37 920
(C)	2 000	8 900		8 517	8 480
	3 000	16 200		14 769	14 770
	3 500			18 016	18 024
	4 000			21 349	21 350
	4 500			24 738	24 749
	5 000			28 200	28 220
	5 500			(31 772)	31 764
	6 000			(35 397)	35 380

Les valeurs indiquées entre parenthèses sont des valeurs extrapolées.

Tableau 4.II

$[\Delta E]_{T_0 = 300\,°K}^{T\,°K}$	(calorie/mole)
(CO_2)	$-6\,740 + 12{,}285\,T + \frac{135}{10^6}\,T^2$
(CO)	$-3\,420 + 6{,}665\,T + \frac{45}{10^6}\,T^2$
(H_2O)	$-8\,040 + 10{,}475\,T + \frac{165}{10^6}\,T^2$
(H_2)	$-3\,480 + 5{,}985\,T + \frac{145}{10^6}\,T^2$
(N_2)	$-3\,420 + 6{,}590\,T + \frac{50}{10^6}\,T^2$
(C)	$-3\,230 + 5{,}565\,T + \frac{145}{10^6}\,T_2$

Ces formules ne sont valables que pour les températures T comprises entre 3 000 et 6 000° K. Les valeurs auxquelles elles conduisent sont indiquées tableau 4.I aux fins de comparaison aux valeurs de Pike, de Hirschfelder et du National Bureau of Standards.

4.2. Chaleur de formation à volume constant à 300° K. — Les conditions initiales normales, $p_0 = 1$ atmosphère et $T_0 = 300°$ K, permettent de supposer les gaz parfaits pour le calcul de la différence des énergies internes des produits de détonation, d'une part, et de l'explosif non détoné d'autre part, c'est-à-dire pour le calcul de la chaleur de réaction à volume constant à partir des chaleurs de formation à volume constant des corps réagissant.

Le National Bureau of Standards (Réf. 46) donne les valeurs suivantes des chaleurs de formation à pression constante et à 298°16 K.

$Q_{p,\,298°16}$	(calorie/mole)
CO_2	94 051,8
CO	26 415,7
H_2O	57 797,9

Supposant que les gaz satisfont l'équation d'état $pv = nRT$, ces valeurs sont corrigées pour obtenir :

— la chaleur de formation à volume constant à 298°16 K :

$$Q_{v,\,298°16} = Q_{p,\,298°16} + R298,16\Delta N.$$

ΔN, variation du nombre des molécules gazeuses due à la réaction de formation,

R = 1,987 calorie/mole ° K,

— la chaleur de formation à volume constant à 300° K :

$$Q_{v,\,300°\,K} = Q_{v,\,298°16} - 1,84\,\Delta C_v.$$

ΔC_v, variation des chaleurs spécifiques du système par suite de la réaction de formation.

Les valeurs obtenues sont indiquées dans le tableau 4.III ; il est à noter qu'elles sont identiques à celles proposées par Pike (Réf. 49) et diffèrent de moins d'un millième de celles présentées par Hirschfelder (Réf. 33).

Tableau 4.III

$Q_{v,\,300°\,K}$	(calorie/mole)
CO_2	94 052
CO	26 711
H_2O	57 504

4.3. Constante d'équilibre relative aux gaz parfaits. — Soit un système chimique composé de différentes espèces chimiques solides S et gazeuses G, obéissant à la réaction d'équilibre :

$$\Sigma s_i S_i + \Sigma g_i G_i \leftrightarrows \Sigma s_f S_f + \Sigma g_f G_f.$$

Dans le cas où les gaz sont supposés parfaits, par définition de la constante d'équilibre K, la composition du système chimique satisfait, à l'équilibre, la relation :

$$K = \frac{\Pi\left(p\,\dfrac{n_f}{n}\right)^{g_f}}{\Pi\left(p\,\dfrac{n_i}{n}\right)^{g_i}}$$

n_i, n_f, nombre de molécules gazeuses G_i et G_f présentes :

$$n = \Sigma n_f + \Sigma n_i$$

Désignant, pour une molécule-gramme, par :

$Q_{p,T}$ la chaleur de réaction à pression constante à la température T° K,

$Q_{v,T}$ la chaleur de réaction à volume constant à la température T° K,

Q_{f,T_0} la chaleur de formation à volume constant à la température T_0° K,

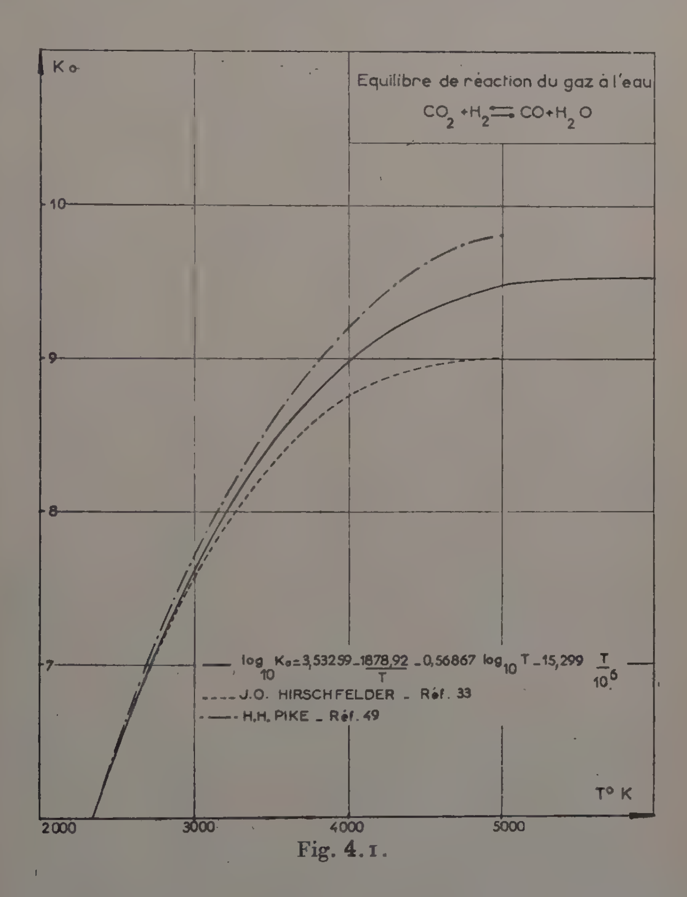


Fig. 4.1.

$\Delta E_{T_0}^{T}$ la variation d'énergie interne entre les températures T_0 et T °K, la thermodynamique permet d'établir les relations suivantes :

$$\frac{d \operatorname{Log} K}{dT} = - \frac{Q_{p,T}}{RT^2}$$

$$Q_{p,T} = Q_{v,T} - RT[\Sigma g_f - \Sigma g_i]$$

$$Q_{v,T} = Q_{v,T_0} + \Sigma g_i (\Delta E_{T_0}^{T})_{G_i} + \Sigma s_i (\Delta E_{T_0}^{T})_{S_i} - \Sigma g_f (\Delta E_{T_0}^{T})_{G_f} - \Sigma s_f (\Delta E_{T_0}^{T})_{S_f}$$

$$Q_{v,T_0} = \Sigma g_f (Q_{f,T_0})_{G_f} + \Sigma s_f (Q_{f,T_0})_{S_f} - \Sigma g_i (Q_{f,T_0})_{G_i} - \Sigma s_i (Q_{f,T_0})_{S_i}.$$

Les valeurs adoptées précédemment pour les énergies internes et les chaleurs de formation permettent donc de déterminer, à une constante d'intégration près, la loi de variation de la constante d'équilibre K. La comparaison des résultats ainsi obtenus et des valeurs proposées par Pike (Réf. 49) et Hirschfelder (Réf. 33) permet alors une détermina-

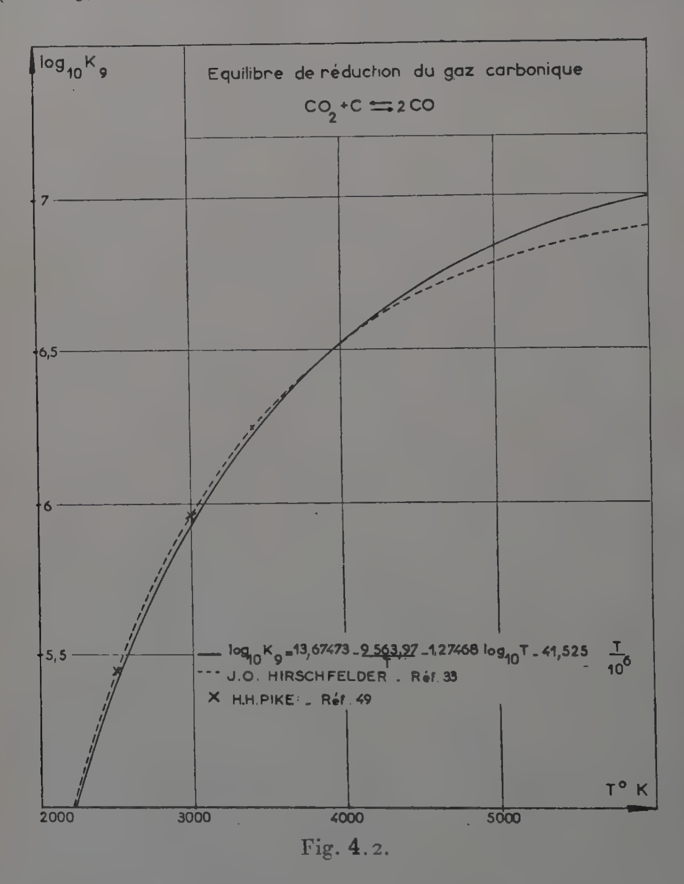


Fig. 4.2.

tion de cette constante d'intégration. Les résultats sont les suivants (ils supposent les pressions exprimées en atmosphères) :

— équilibre du gaz à l'eau :

$$CO_2 + H_2 \leftrightarrows CO + H_2O$$

$$\log_{10} K_0 = 3{,}53259 - \frac{1\,878{,}92}{T} - 0{,}56867 \log_{10} T - 15{,}299 \frac{T}{10^6}$$

— équilibre de réduction du gaz carbonique :

$$CO_2 + C \leftrightarrows 2CO$$

$$\log_{10} K_9 = 13{,}67473 - \frac{9\,563{,}97}{T} - 1{,}27468 \log_{10} T - 41{,}525 \frac{T}{10^6}.$$

Les formules adoptées pour les expressions des énergies internes n'étant valables que pour les températures comprises entre 3 000° et 6 000° K, les expressions précédentes ne sont valables que pour cette même gamme de températures.

Sur les graphiques 4.1 et 4.2 ont été indiqués les résultats obtenus et, aux fins de comparaison, les valeurs proposées par Pike (Réf. 49) et Hirschfelder (Réf. 33).

CHAPITRE 5

Détermination des termes correctifs de l'imperfection des gaz.

Les conditions de température et de pression correspondant à la détonation sont telles qu'il ne peut être admis que l'équation d'état des produits gazeux de détonation est celle des gaz parfaits. Selon l'équation d'état adoptée, certains termes correctifs d'imperfection doivent être introduits ; le principe du calcul de ces termes correctifs sera donc exposé (Réf. 50).

L'équation d'état d'un système gazeux, relative à un gramme de ce gaz, peut toujours implicitement ou explicitement se mettre sous la forme :

$$\frac{pv'}{n'RT} = \mathcal{F}(v', T, \ldots n'_i \ldots)$$

avec

$$\begin{cases} \mathcal{F}(\infty, T, \ldots n'_i \ldots) = 1 \\ n' = \Sigma n'_i \end{cases}$$

Il convient d'étudier comment se répercute l'utilisation de cette équation d'état sur le calcul des propriétés thermochimiques du système gazeux. Dans tous les calculs qui suivent :

— l'exposant ' affecte toute grandeur spécifique de la masse gazeuse unité,

— l'exposant * affecte toute grandeur déterminée en supposant le système parfait, c'est-à-dire obéissant à l'équation d'état :

$$\frac{p^* v'}{n'RT} = 1.$$

5.1. Energie interne. Chaleur spécifique à volume constant. —
5.1-1. La thermodynamique permet d'écrire :

$$\left(\frac{\partial E'}{\partial v'}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v'} - p$$

c'est-à-dire :

$$E'(T, v') = E'(T, \infty) + \int_\infty^{v'} \frac{n'RT^2}{v'}\left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T}\right)dv'$$

$$\boxed{E'(T, v') = E'^*(T) - \int_{v'}^{\infty} \frac{n'RT^2}{v'}\left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T}\right)dv'}$$

La chaleur spécifique à volume constant, à la température T° K, a donc pour expression :

$$\boxed{\mathcal{C}'_v = \mathcal{C}'^*_v - \int_{v'}^{\infty}\left[\frac{2n'RT}{v'}\left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T}\right) + \frac{n'RT^2}{v'}\left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial T^2}\right)\right]dv'}$$

5.1-2. Le calcul des caractéristiques de détonation d'un explosif fait intervenir la variation d'énergie interne entre l'état final caractérisé par v' et T, et un état initial caractérisé par $T_0 = 300°$ K et $p_0 = 1$ atmosphère :

$$\Delta E'(T, v') = E'(T, v') - E'\left(T_0, v'_0(T_0, p_0)\right).$$

Le volume v'_0 est donné par l'équation d'état :

$$\frac{p_0 v'_0}{n'RT_0} = \mathcal{F}\left(v'_0, T_0\right)$$

et le calcul montre que le terme correctif d'imperfection est toujours négligeable ; le volume v'_0 peut donc être pris tel que :

$$\frac{p_0 v'_0}{n'RT_0} = 1.$$

Dans ces conditions :

$$\Delta E'(T, v') = \Delta E'^*(T) - \int_{v'}^{\infty} \frac{n'RT^2}{v'}\left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T}\right)_{T, v'} dv' + \int_{v'_0}^{\infty} \frac{n'RT_0^2}{v'}\left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T}\right)_{T_0, v'} dv'.$$

Les applications numériques montrent que le terme correctif relatif aux conditions initiales (p_0; T_0) est parfaitement négligeable (pour les explosifs classiques, il est sensiblement 10^{12} fois plus faible que le premier terme correctif). Ainsi :

$$\boxed{\Delta E'(T, v') = \Delta E'^*(T) - \int_{v'}^{\infty} \frac{n'RT^2}{v'}\left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T}\right)dv'}$$

5.1-3. Soit alors un système constitué par une phase gazeuse de masse m et une phase solide, supposée incompressible, de masse $(1-m)$. Toute grandeur spécifique de la seule phase gazeuse, ou de la seule phase solide et relative à 1 g de cette phase sera affectée de l'exposant $'$ ou $''$; l'absence d'exposant signifie que la grandeur est relative à l'ensemble des deux phases.

La variation d'énergie interne de l'ensemble des deux phases a donc pour expression :

$$\Delta E(T, v) = \Delta E^*(T) - m \int_{v'}^{\infty} \frac{n'RT^2}{v'} \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T}\right) dv'$$
$$\Delta E^*(T) = m\Delta E'^*(T) + (1-m)\Delta E''(T)$$

La chaleur spécifique à volume constant, correspondant à l'ensemble des deux phases, s'exprime de même :

$$\mathcal{C}_v(T, v) = \mathcal{C}_v^*(T) - m \int_{v'}^{\infty} \left[\frac{2n'RT}{v'}\left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T}\right) + \frac{n'RT^2}{v'}\left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial T^2}\right)\right] dv'$$
$$\mathcal{C}_v^*(T) = m\mathcal{C}_v'^*(T) + (1-m)\mathcal{C}_v''(T)$$

5.2. **Constante d'équilibre.** — 5.2-1. Soit une réaction chimique :

$$\Sigma g_i G_i + \Sigma s_i S_i \leftrightarrows \Sigma g_f G_f + \Sigma s_f S_f.$$

La constante d'équilibre K, que définit la thermodynamique, dans le cas de gaz parfaits, satisfait l'égalité :

$$K = \frac{\Pi(p_f^*)^{g_f}}{\Pi(p_i^*)^{g_i}} \equiv \left(\frac{p^*}{n}\right)^{\Sigma(g_f - g_i)} \frac{\Pi(n_f)^{g_f}}{\Pi(n_i)^{g_i}}.$$

Dans le cas de gaz réels, par définition de la fugacité f, la même relation se trouve satisfaite à condition de remplacer les pressions partielles p_i^* des constituants G_i par les fugacités f_i :

$$K = \frac{\Pi(f_f)^{g_f}}{\Pi(f_i)^{g_i}}.$$

Introduisant les pressions partielles parfaites $p^* = p^* n_i/n$ et les pseudo-pressions partielles réelles $p_i = pn_i/n$, l'égalité précédente peut être mise sous la forme :

$$\frac{\Pi\left(\frac{p_f}{f_f}\right)^{g_f}}{\Pi\left(\frac{p_i}{f_i}\right)^{g_i}} \cdot \frac{\Pi\left(\frac{p_f}{p_f}\right)^{g_f}}{\Pi\left(\frac{p_i}{p_i}\right)^{g_i}} . K = \frac{\Pi(p_f)^{g_f}}{\Pi(p_i)^{g_i}} \equiv \left(\frac{p}{n}\right)^{\Sigma(g_f - g_i)} \frac{\Pi(n_f)^{g_f}}{\Pi(n_i)^{g_i}}.$$

Ainsi, pour tenir compte du caractère imparfait des gaz, il suffit :

— de conserver l'expression classique, étant entendu que la pression réelle est substituée à la pression parfaite,

— de multiplier la constante d'équilibre K par le terme correctif G tel que :

$$G = \frac{\Pi\left(\frac{p_f^{\star}}{f_f}\right)^{g_f}}{\Pi\left(\frac{p_i^{\star}}{f_i}\right)^{g_i}} \cdot \frac{\Pi\left(\frac{p_f}{p_f^{\star}}\right)^{g_f}}{\Pi\left(\frac{p_i}{p_i^{\star}}\right)^{g_i}}.$$

5.2-2. Encore convient-il d'expliciter l'expression du terme correctif G.

D'une part, en raison de la forme des équations d'état du gaz parfait et du gaz réel :

$$\frac{p}{p^{\star}} = \frac{p_i}{p_i^{\star}} = \mathcal{F}(v', \mathrm{T}).$$

D'autre part, désignant par μ le potentiel chimique du constituant G_i, la thermodynamique établit la relation :

$$\mathrm{RT}\ \mathrm{Log}\,\frac{f_i}{p_i^{\star}} = \mu_i - \mu_i^{\star}.$$

Employant les notations classiques de l'entropie S, de l'énergie interne E, de l'enthalpie H, de l'énergie libre de Helmholtz F et de l'énergie libre de Gibbs ou enthalpie libre G, le potentiel chimique μ revêt l'une quelconque des formes suivantes :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial E}{\partial n_i}\right)_{S,\,v} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,\,p} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{v,\,T} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,\,T}$$
$$= \left(\frac{\partial E'}{\partial n_i'}\right)_{S',\,v'} = \left(\frac{\partial H'}{\partial n_i'}\right)_{S',\,p} = \left(\frac{\partial F'}{\partial n_i'}\right)_{v',\,T} = \left(\frac{\partial G'}{\partial n_i'}\right)_{p,\,T}.$$

Ayant mis l'équation d'état sous une forme telle que la pression est une fonction des deux variables indépendantes volume et température, le calcul sera effectué à partir de l'égalité :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F'}{\partial n_i'}\right)_{v',\,T}.$$

La thermodynamique établit la relation :

$$\left(\frac{\partial F'}{\partial v'}\right)_{T} = -p$$

$$F' - F'^{\star} = \int_{v'}^{\infty} (p - p^{\star})\,dv'$$
$$= \int_{v'}^{\infty} \frac{n'\mathrm{RT}}{v'}\,(\mathcal{F} - 1)\,dv'$$

ainsi :

$$\mu_i - \mu_i^* = \int_{v'}^{\infty} \frac{RT}{v'} (\mathcal{F} - 1) dv' + \int_{v'}^{\infty} \frac{n'RT}{v'} \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial n_i'}\right) dv'$$

$$\text{Log} \frac{f_i}{p_i^*} = \int_{v'}^{\infty} \frac{\mathcal{F} - 1}{v'} dv' + \int_{v'}^{\infty} \frac{n'}{v'} \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial n_i'}\right) dv'.$$

Dans ces conditions, l'expression du terme correctif G peut être mise sous la forme :

$$\text{Log } G = \left[\text{Log } \mathcal{F} - \int_{v'}^{\infty} \frac{\mathcal{F} - 1}{v'} dv' \right] \Sigma(g_f - g_i) - \Sigma \left[g_f \int_{v'}^{\infty} \frac{n'}{v'} \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial n_f'}\right) dv' - g_i \int_{v'}^{\infty} \frac{n'}{v'} \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial n_i'}\right) dv' \right]$$

La fonction $\mathcal{F}$ correctrice de l'imperfection des gaz pouvant être ou non fonction de la température, il est intéressant de remarquer que ceci est sans effet sur le mode de calcul du facteur correctif G.

(à suivre)

PROPRIÉTÉS OPTIQUES ET STRUCTURE DES COUCHES MINCES MÉTALLIQUES INFLUENCE DE LA VITESSE DE FORMATION [1]

Par Roger PHILIP

INTRODUCTION

L'étude des propriétés optiques des couches minces métalliques a déjà été abordée par de nombreux chercheurs. Bien peu cependant ont pu déduire de leurs mesures les constantes optiques de ces couches. Dans ce domaine la seule méthode valable, comme l'ont montré récemment D. Malé et H. Schopper (15) (33) consiste à déterminer simultanément les constantes optiques et l'épaisseur du métal. Toutes les déterminations de constantes optiques de couches métalliques minces antérieures aux travaux de ces deux auteurs sont donc pratiquement à reprendre.

Depuis lors, peu d'auteurs ont cherché à déterminer, pour un métal et une radiation donnés, les constantes optiques en fonction de l'épaisseur de la couche mince et il n'existe pratiquement pas d'étude systématique des variations de ces constantes, pour une épaisseur donnée, en fonction de la longueur d'onde utilisée. De plus, les mesures des variations de phase d'une onde lumineuse lorsqu'elle se réfléchit sur une couche métallique ont été le plus souvent négligées.

La comparaison des résultats obtenus, pour les facteurs de réflexion et de transmission en particulier, par les divers auteurs utilisant un même métal, est généralement assez décevante. On sait à présent que les variations de structure, des altérations chimiques plus ou moins profondes de ces couches, c'est-à-dire en fait des conditions de vaporisation ou d'étude différentes, sont responsables de ces écarts. O. S. Heavens (8) dénombre une douzaine de paramètres permettant de caracté-

(1) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de Marseille pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences physiques et soutenue le 2 juillet 1960 devant la Commission d'examen.

riser les conditions de projection d'un métal. On peut dès lors pense qu'il ne sert à rien de vouloir dresser des tables de constantes optique d'un métal en couches minces. En réalité, l'ensemble de ce trava montre qu'il n'en est rien. Il suffit de préciser convenablement le conditions de formation des couches pour que leurs propriétés devien nent parfaitement reproductibles ; c'est ce que j'ai pu maintes foi vérifier (1).

Pour limiter l'action mécanique ou chimique de l'air sur les couche étudiées, j'ai réalisé et mis au point un appareil permettant l'étude d ces couches sous le vide même qui a servi à les obtenir. Actuellemen cet appareil est le seul (à ma connaissance) permettant non seulemen l'étude sous vide des facteurs de réflexion et de transmission, mais auss celle des variations de phase lorsqu'une onde lumineuse se réfléchit su une couche métallique. Il comporte en particulier un dispositif d réglage sous vide d'un étalon de Perot-Fabry.

En définitive, je me suis proposé :

— 1° d'étudier dans l'air, sous incidence normale, les propriétés opti ques de l'or et de l'argent en couches minces, pour des conditions d préparation précises et reproductibles ; de déterminer les constantes d ces couches de façon systématique pour un grand nombre d'épaisseur et de longueurs d'onde ; d'étudier en particulier l'argent au voisinag de la bande de transparence de ce métal (3 100-3 200 Å) ;

— 2° de préciser, en utilisant une théorie due à E. David (4), l structure des couches très minces d'argent ;

— 3° de montrer l'influence, parfois très grande, de la vitesse d formation des couches sur leurs propriétés optiques ;

— 4° d'étudier les variations des propriétés optiques d'un métal par ticulièrement inaltérable : l'or, sous la seule action mécanique de l'ai en mesurant les propriétés optiques de couches d'or, d'abord sous vide même sous lequel elles ont été préparées, puis à l'air.

Ce travail a été fait au laboratoire de physique générale de la Facul des Sciences de Marseille, sous la direction de M. P. Rouard auqu j'exprime toute ma reconnaissance.

Je tiens aussi à remercier MM. D. Malé, P. Bousquet, J. Trompet et R. Rivoira ainsi que tous ceux qui ont bien voulu m'apporter le aide au cours de ce travail.

(1) Certaines de ces conditions ne sont d'ailleurs pas formellement précisé ici par un nombre. Elles restent cependant constantes d'une expérience l'autre parce que l'appareillage utilisé reste le même. Une description conv nable de cet appareillage doit donc permettre de définir ces diverses conditio de façon suffisamment approchée pour que les expériences deviennent repr ductibles.

PREMIÈRE PARTIE : THÉORIE

I. — Formules classiques déduites de la théorie électromagnétique de la lumière.

De nombreux auteurs ont établi ou rappelé les formules donnant 'amplitude et la phase de la lumière transmise ou réfléchie normalement par une lame mince homogène, isotrope, à faces planes et paral-èles. Je n'y reviendrai donc pas et je me servirai simplement de ces ormules en utilisant les notations indiquées par P. Rouard (28).

II. — Théorie corpusculaire des couches minces.

J. C. Maxwell-Garnett (16) a essayé d'expliquer les résultats expérimentaux obtenus pour les constantes optiques des couches minces nétalliques. Il admet que ces couches sont constituées par des parti-ules sphériques, réparties dans les trois dimensions de l'espace et qu'à 'intérieur de ces particules l'indice complexe du métal ($n = \nu - j\varkappa$) est gal à celui du métal massif. Cette théorie conduit malheureusement des résultats qui ne sont pas toujours vérifiés par l'expérience (33).

D'autres théories, dues en particulier à K. Försterling (7) et . David (4), ont été élaborées par la suite. J'ai utilisé celle de E. David. Cet auteur envisage l'existence à l'intérieur de la couche, de résona-eurs élémentaires dont les fréquences propres sont principalement ituées dans l'infrarouge et le rouge. Ces résonateurs vibrent sous 'action du champ périodique de l'onde lumineuse incidente. C'est 'action combinée de tous ces résonateurs qui détermine les constantes ptiques de la couche métallique.

D'après cette théorie, les couches métalliques très minces (épaisseur nférieure à 5 mμ) sont constituées par des cristallites répartis suivant eux dimensions. Ces cristallites vibrent sous l'action du champ pério-ique de l'onde lumineuse. Pour étudier les oscillations électriques de ces grains », il faut leur attribuer une forme géométrique particulière. Dans leur théorie Maxwell-Garnett et Försterling ont d'abord supposé ue ces cristallites étaient sphériques. Cette hypothèse trop particulière 'est pas toujours vérifiée par l'expérience ; David suppose que ce sont es ellipsoïdes de révolution qui ont toujours un axe « a » perpendicu-aire au plan du support et par suite un axe « b » parallèle à ce plan. 'axe de révolution peut être soit a, soit b. A l'intérieur de chaque ristallite, on suppose que les constantes du métal sont celles du métal nassif. Chaque cristallite a une constante diélectrique égale à :

$$\varepsilon_i = \nu_\infty^2 - \varkappa_\infty^2 - 2j\nu_\infty\varkappa_\infty$$

et baigne dans un milieu de constante diélectrique moyenne égale à

$$\varepsilon_a = \frac{1}{2}\left(n_3^2 + n_1^2\right)$$

où :

ν_∞ et $\varkappa_\infty$ sont les constantes optiques du métal massif.
$\left\{\begin{array}{l} n_3 = \text{indice de réfraction du support transparent.} \\ n_1 = \text{indice de réfraction de l'air.} \end{array}\right.$

Il est nécessaire de supposer que diverses formes d'ellipsoïdes existent simultanément dans la couche. Il peut y avoir en particulier des ellipsoïdes aplatis en forme de disques, effilés en forme d'aiguilles, ou même de véritables sphères.

Cette théorie ne peut être vérifiée qu'avec des couches très lacunaires et d'épaisseur très faible (inférieure à 5 mμ). Les actions mutuelles des cristallites peuvent alors être négligées et on montre que seul intervient le champ périodique $\vec{E}$ de l'onde lumineuse.

On peut assimiler ces cristallites à des dipôles. Le déplacement diélectrique additionnel $\vec{D}$ produit par un de ces dipôles se calcule à partir de la relation générale :

$$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P}$$

où $\vec{P}$ moment total induit par unité de volume est relié à la polarisabilité α de la molécule par la relation :

$$\vec{P} = \alpha\vec{E}.$$

David calcule l'expression du déplacement diélectrique additionnel total rapporté à l'unité de volume du métal et il en déduit :

$$(\nu - j\varkappa)^2 - \varepsilon_a = \int_0^1 \frac{g(f)(\varepsilon_i - \varepsilon_a)}{1 + \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_a}{\varepsilon_a} f} df. \qquad (1)$$

f est une fonction de $\frac{b}{a}$; sa variation est représentée d'après David par les courbes de la figure 1. On voit que f varie dans le cas le plus général de 0 à 1.

$g(f)$ est une fonction donnant pour chaque couche la répartition statistique des ellipsoïdes en fonction de f ; $g(f)df$ représente le volume des ellipsoïdes contenus dans l'intervalle df.

La courbe en trait plein correspond au cas où « a » est axe de révolution.
La courbe en traits discontinus correspond au cas où « b » est axe de révolution. David pose :

$$\int_0^1 g(f)df = 1$$

parce qu'il prend comme unité de volume le volume total du métal contenu dans la couche. Je montrerai expérimentalement qu'en réalité la valeur de cette intégrale est différente de l'unité. Cette valeur permet de fixer l'ordre de grandeur du coefficient de remplissage de la couche. Ce coefficient représente le rapport entre le volume réellement occupé par le métal et le volume total de la couche.

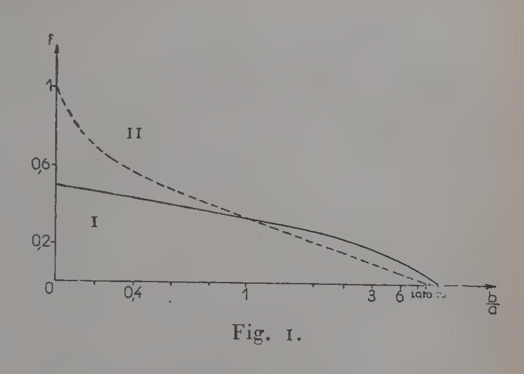


Fig. 1.

En égalant entre elles les parties réelles et les parties imaginaires de l'équation (1) on en déduit :

$$\nu^2 - \varkappa^2 - \varepsilon^a = \int^1 \varepsilon_a \cdot g(f) \frac{A\varepsilon_a + f(A^2 + B^2)}{f^2(A^2 + B^2) + 2fA\varepsilon_a + \varepsilon_a^2} df \quad (2)$$

$$2\nu\varkappa = \int_0^1 g(f) \frac{B\varepsilon_a^2 df}{f^2(A^2 + B^2) + 2fA\varepsilon_a + \varepsilon_a^2} \quad (3)$$

En posant :

$$\begin{cases} A = \nu_\infty^2 - \varkappa_\infty^2 - \varepsilon_a \\ B = 2\nu_\infty \varkappa_\infty . \end{cases}$$

L'équation (3) permet de calculer, pour une couche donnée, la répartition statistique $g(f)$ des cristallites suivant les diverses valeurs possibles de f. On trace pour cela les courbes :

$$E(f) = \frac{1}{f^2(A^2 + B^2) + 2fA\varepsilon_a + \varepsilon_a^2}$$

pour plusieurs radiations du spectre visible et du proche infrarouge (fig. 2).

Chacune de ces courbes est analogue à une courbe de résonance. Les maximums se produisent pour chaque radiation pour la valeur :

$$f_1 = \frac{-A\varepsilon_a}{A^2 + B^2} . \quad (4)$$

Pour une radiation donnée une légère variation de f (c'est-à-dire de $\frac{b}{a}$) au voisinage de la valeur f_1 de résonance amène une grande variation de E (fig. 2) tandis que $g(f)$ reste sensiblement constant. En effet, il est évident que dans une couche le nombre des ellipsoïdes de

rapport d'axes $\frac{b}{a}$ est sensiblement le même que celui des ellipsoïdes de rapport d'axes $\frac{b}{a} + \beta$ (β étant un nombre très petit). Au cours de cette variation de f au voisinage de la valeur f_1 de résonance on peut donc considérer $g(f)$ comme une constante. L'intégration de l'équation (3) est alors possible et donne :

$$\pi\varepsilon_a g(f_1) = 2\nu\varkappa_{(\lambda_1)} \qquad (5)$$

Si ν et $\varkappa$ sont connus, on en déduit la valeur correspondante de $g(f_1)$. Le même calcul est effectué pour plusieurs radiations de longueurs d'onde échelonnées dans le spectre visible et le proche infrarouge. Les résultats obtenus permettent de tracer la courbe exprimant la variation de $g(f)$ en fonction de f. Cette courbe traduit, en fonction du rapport de leurs axes, la répartition des ellipsoïdes présents dans la couche considérée.

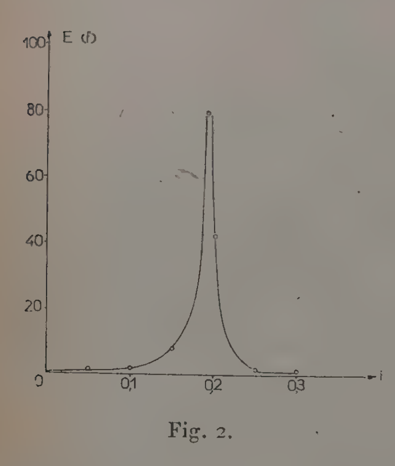


Fig. 2.

Réciproquement, connaissant *a priori* la répartition $g(f)$ des cristallites d'une couche mince, les équations (2) et (3) permettent par intégration de déterminer les constantes optiques de cette couche pour une radiation de longueur d'onde quelconque.

2e PARTIE : PRINCIPE DES MESURES MÉTHODE DE DÉTERMINATION DES CONSTANTES OPTIQUES

1° **Mesure des facteurs de réflexion et de transmission.** — La couche mince à étudier est déposée sur l'une des faces d'une lame support en quartz taillée perpendiculairement à l'axe optique. Cette lame est légèrement prismatique de façon à séparer les faisceaux réfléchis sur chaque face. Pour mesurer les facteurs de réflexion côté air R, côté support R′ et de transmission T de la couche métallique, on compare les flux réfléchis et transmis par cette couche à ceux qui sont réfléchis et transmis par le support nu. J'ai suivi la méthode déjà décrite par de nombreux auteurs (15).

2° **Mesure des variations de phase.** — J'ai mesuré les variations de phase d'une onde lumineuse lorsqu'elle se réfléchit soit dans l'air sur le métal Δr, soit dans le support en quartz sur le métal $\Delta r'$. La méthode utilisée est classique (28). Elle consiste à comparer deux systèmes d'anneaux d'égale inclinaison obtenus par réflexion, l'un sur la couche métallique à étudier, l'autre sur le support non métallisé. On projette successivement suivant un diamètre, l'image de ces deux systèmes d'anneaux sur la fente d'un spectrographe. La variation de phase cherchée se déduit de la mesure des diamètres de ces anneaux pour chacune des radiations étudiées.

Pour la mesure de la variation de phase d'une onde lumineuse lorsqu'elle se réfléchit dans l'air sur le support, il y a lieu de distinguer, comme on l'a déjà fait remarquer (28), la variation de phase, apparente, relative ou absolue. Les courbes présentées ci-après se rapporteront toujours à la variation de phase relative. Dans tout ce qui suit la variation de phase sera exprimée non en unités d'angle, mais en fraction de longueurs d'onde de la différence de marche qui lui correspond. On aura ainsi un résultat plus concret.

3° **Détermination simultanée des constantes optiques et de l'épaisseur d'une couche métallique.** — La théorie électromagnétique de la lumière (28) permet de calculer les valeurs de R, R', T, Δr, $\Delta r'$, Δt d'une couche mince déposée sur un support transparent en fonction de son indice de réfraction ν, de son indice d'extinction $\varkappa$ et de son épaisseur e. Malheureusement ces équations sont transcendantes et ne peuvent servir à déterminer réciproquement ν, $\varkappa$ et e à partir des valeurs de R, R', T, Δr, $\Delta r'$, Δt. On peut résoudre ce problème au moyen de quelques approximations comme l'a fait Schopper. On peut aussi employer une méthode graphique comme l'a fait D. Malé.

La méthode de Schopper exige la mesure de R, R', T et des trois changements de phase correspondants. Elle est difficile et délicate à employer. Aussi ai-je préféré utiliser la méthode de Malé (15). L'épaisseur obtenue par cette méthode est appelée *épaisseur équivalente* e_e de la couche [1]. L'épaisseur « massique » e_m est celle qu'on obtient par pesée du métal déposé sur une surface connue.

3e PARTIE : APPAREILS UTILISÉS

J'ai utilisé deux groupes d'appareils distincts : l'un destiné aux mesures faites dans l'air, l'autre destiné aux mesures faites sous vide ; je décrirai surtout le deuxième.

(1) On l'appelle aussi épaisseur optiquement efficace.

I. — Appareillage utilisé pour les mesures faites dans l'air.

1° **Préparation des couches minces.** — Elles sont obtenues par vaporisation thermique sous une pression voisine de 10^{-5} mm de mercure L'appareil à vide a déjà été décrit par D. Malé (15).

La projection est toujours effectuée sur des lames en quartz taillées perpendiculairement à l'axe et placées au-dessus du creuset. La distance lame-creuset est de 20 cm. On effectue la métallisation simultanément sur deux lames de quartz nettoyées par voie chimique d'abord (acide, base, rinçage) puis sous la cloche à vide par nettoyage ionique. L'une de ces lames, légèrement prismatique, est une lame d'étalon de Perot-Fabry ; l'autre est à faces aussi planes et parallèles que possible. La première sert aux mesures de T, R, R′, Δr la deuxième sert uniquement à mesurer $\Delta r'$. Devant ces deux lames, placées côte à côte, peut tourner un disque, genre disque de Talbot ; ce disque permet d'obtenir simultanément au cours d'une seule vaporisation, donc dans des conditions identiques, plusieurs couches métalliques (ici 6 à 9) d'épaisseurs « massiques » croissant en progression arithmétique. Des caches convenablement placés contre ces lames permettent d'obtenir sur chacune d'elles des régions non métallisées nécessaires aux diverses mesures. Une lamelle couvre-objet de microscope est placée à côté de ces deux lames de quartz et sert à déterminer l'épaisseur « massique » de la couche la plus épaisse.

On fait toujours rentrer l'air sous la cloche deux heures environ après la fin de la vaporisation. La couche métallique peut ainsi se refroidir et évoluer sous vide avant le début des mesures.

2° **Mesures des facteurs de réflexion et de transmission.** — Le spectrophotomètre utilisé est analogue à celui décrit par D. Malé (15).

Le récepteur que j'ai employé est une cellule à multiplicateurs d'électrons R. C. A. type 1P 28 à 9 étages, utilisée suivant une technique mise au point par F. Lenouvel (12). Le courant de sortie est envoyé dans un galvanomètre très sensible, soit directement, soit par l'intermédiaire d'un shunt.

La source de courant alimentant la cellule doit être très bien stabilisée. La boîte d'alimentation utilisée a été construite suivant le principe indiqué par Lallemand (11) et appliqué par Lenouvel (12). Elle est stabilisée par des lampes fer-hydrogène, un montage en pentode et, à la sortie, par une chaîne de lampes au néon, stabilisatrices de tension.

J'ai employé pour les mesures dans l'infrarouge une cellule photo-résistante au sulfure de plomb. Le signal de sortie était alors envoyé dans un spectrophotomètre enregistreur Lérès qui permet des enregistrements en fonction de la longueur d'onde.

3° **Mesures des variations de phase.** — Le montage utilisé est analogue à celui décrit par P. Rouard (28).

II. — Appareillage utilisé pour les mesures faites sous vide.

1° Appareillage mécanique pour effectuer les mesures sous vide. — L'appareil à vide comprend encore une pompe primaire à palettes à fort débit (450 litres à la minute) et une pompe à diffusion d'huile pouvant être utilisée avec un piège à air liquide. Le vide est fait sous un manchon métallique cylindrique de 50 cm de diamètre et

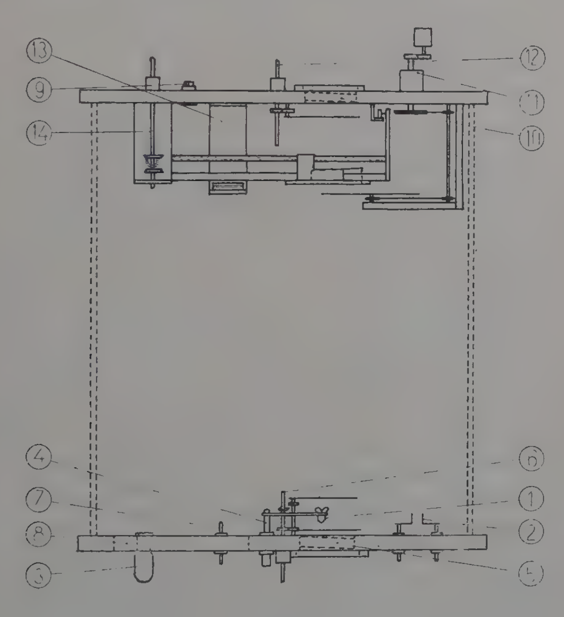


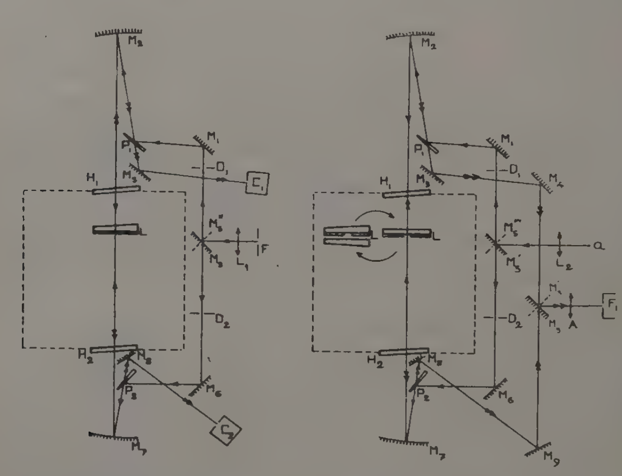
Fig. 3.

(1) Creuset. — (2) Bornes H. T. pour le nettoyage ionique. — (3) Jauge à ionisation. (4) Bornes B. T. pour le chauffage du creuset. — (5) et (10) Hublots en quartz pour le passage des faisceaux lumineux. — (6) Passage à vide tournant et coulissant pour la manœuvre des divers écrans ou la rotation de la cible d'un canon à électrons du type indiqué par Jacquinot (10). — (7) Bornes H. T. pour le canon à électrons. — (8) Orifice du système de pompage. — (9) Commande d'entrée d'air. — (11) Moteur et passage à vide tournant pour manœuvrer un disque de Talbot placé à 30 cm du creuset. — (12) Passage à vide tournant et coulissant servant de tournevis. — (13) Support en L sur lequel reposent la 2e lame non métallisée de l'étalon de Perot-Fabry et ses cales, durant la métallisation. — (14) Commande d'un chariot mobile dans 2 directions perpendiculaires. Sur ce chariot se trouvent les deux lames métallisées et les diverses vis de réglage qu'on peut ainsi amener sous le tournevis.

de 50 cm de hauteur. Ce manchon comporte deux hublots de grand diamètre permettant d'éclairer et de voir l'appareillage intérieur fixé aux deux platines limitant le manchon métallique.

Cet appareillage a déjà été décrit en détail (26). Je me bornerai donc ici à en présenter un schéma (fig. 3), avec les parties essentielles.

2° Description du montage optique (fig. 4).



a) Mesure des facteurs de réflexion et de transmission

b) Mesure des variations de phase Δr et Δr′

Fig. 4.

F : Fente de sortie d'un monochromateur. — « *a* » : Arc à vapeurs de mercure-cadmium. — M : Miroir plan pouvant occuper les positions M_s et M_s'' pour les mesures de R, R′ et T et les positions M_s' et M_s''' pour les mesures de Δr et $\Delta r'$. — D_1, D_2 : Diaphragmes. — L_1, L_2 : Lentilles formant l'image de F (ou de « *a* ») sur D_1 ou D_2. — M_2, M_7 : Miroirs concaves. — M_1, M_3, M_4, M_5, M_6, M_8, M_9 : Miroirs plans. — P_1, P_2 : Lames prismatiques en silice. — L : Lame métallique à étudier en incidence normale.

On a par construction :

$$\begin{cases} \text{chemin optique } D_1M_2 = \text{chemin optique } M_2L = 2f \\ \text{chemin optique } D_2M_7 = \text{chemin optique } M_7L = 2f \end{cases}$$

f : Distance focale des deux miroirs concaves.

C_1, C_2 : Cellules à multiplicateurs d'électrons R. C. A. type IP 28.

F_1 : Fente d'un spectrographe.

A : Lentille achromatique quartz-fluorine projetant sur F_1 l'image des anneaux d'égale inclinaison formés dans le plan focal du miroir concave M_2 (ou M_7).

4e PARTIE : RÉSULTATS

I. — Étude systématique des propriétés optiques de couches minces d'or et d'argent en fonction de leur épaisseur. Structure des couches minces d'argent.

A) Argent.

1° Mesure de la variation de phase à la réflexion côté air Δr. — J'ai effectué ces mesures à l'air sur une quinzaine de lames d'argent. Le creuset était en molybdène et la vitesse de formation des couches de 2 mμ à la minute.

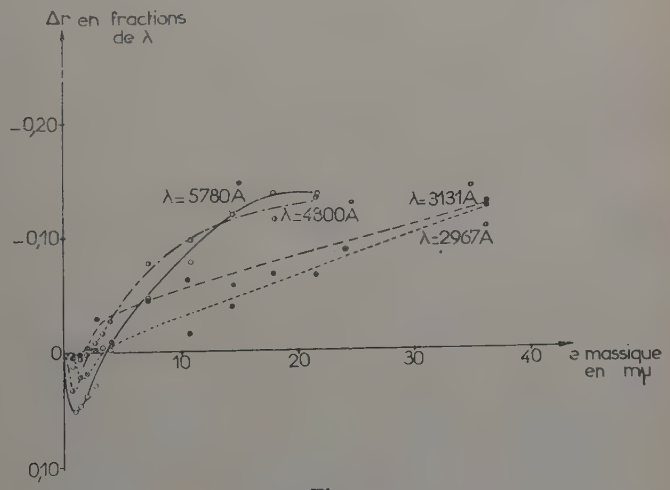


Fig. 5.

Il n'y a eu jusqu'à présent que fort peu de mesures systématiques de variations de phase faites dans un large domaine spectral (6) (9) (14) (28). La plupart d'entre elles ont d'ailleurs été faites dans le spectre visible seulement. J'ai donc étudié ces variations de phase pour quelques radiations de longueurs d'onde comprises entre 2 967 Å et 5 780 Å. Les courbes de la figure 5 représentent pour quelques radiations les

variations du changement de phase relatif, tel qu'il a été défini plus haut, en fonction de l'épaisseur massique des couches.

La variation de phase relative Δr commence généralement par être une avance pour des couches d'épaisseurs inférieures à 4 mμ ; elle est ensuite toujours un retard. L'épaisseur pour laquelle Δr passe de l'avance au retard semble diminuer avec la longueur d'onde. Elle est de 4 mμ pour la radiation de longueur d'onde 5 780 Å ; de 2 mμ pour λ = 4 800 Å ; et à peine de 1 mμ pour λ = 3 130 Å. Cette épaisseur semble à nouveau augmenter pour des longueurs d'onde inférieures à 3 200 Å ; elle est en effet de 3 mμ pour λ = 2 967 Å. Les courbes ci-jointes ne présentent apparemment aucune oscillation. Certains auteurs (14) ont trouvé de telles oscillations pour d'autres métaux.

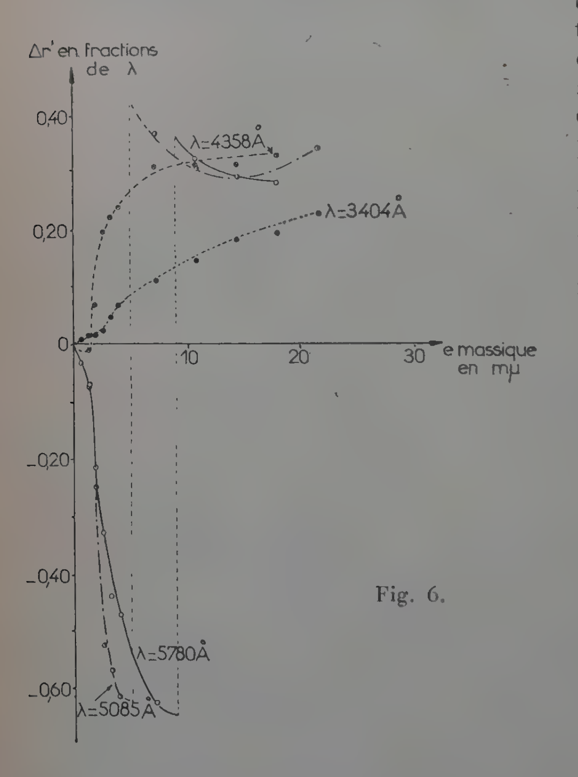


Fig. 6.

L'épaisseur *équivalente* de ces couches ayant été calculée comme il a été indiqué, j'ai pu tracer les courbes représentant la variation de phase Δr en fonction de cette épaisseur équivalente et non plus de l'épaisseur massique. La correction d'épaisseur $\frac{-2e}{\lambda}$, doit alors être calculée avec cette épaisseur équivalente. Les courbes obtenues avec ces deux systèmes d'épaisseurs ont sensiblement la même allure générale.

2° **Mesure de la variation de phase à la réflexion côté support $\Delta r'$.** — J'ai effectué ces mesures sur des couches métalliques préparées en même temps et sous le même vide que celles utilisées précédemment. Les résultats obtenus sont résumés par les courbes de la figure 6. Ces courbes peuvent encore être tracées, soit en fonction de

l'épaisseur massique, soit en fonction de l'épaisseur équivalente. Elles présentent dans les deux cas la même allure générale.

Un saut de phase de 2π apparaît nettement pour les radiations de longueurs d'onde 5 780 Å, 5 461 Å, 5 085 Å, 4 800 Å. Ce saut de phase se produit pour des épaisseurs massiques qui varient, suivant la longueur d'onde, de 3 à 9 mμ. La variation de phase est alors d'abord un retard qui augmente très rapidement avec l'épaisseur, puis elle devient brusquement une avance. Un minimum de l'avance de phase apparaît très nettement pour les radiations de longueurs d'onde 5 085 Å et 4 800 Å. P. Rouard a expliqué théoriquement, après l'avoir découvert expérimentalement, le mécanisme de ce saut de phase (29).

Pour les radiations de longueurs d'onde inférieures ou égales à 4 358 Å, le saut de phase de 2π n'a pas pu être mis en évidence expérimentalement ; P. Rouard (28) et R. C. Faust (6) arrivent aux mêmes conclusions.

3° **Détermination des constantes optiques.** — Les mesures de variations de phase indiquées ci-dessus, ont été complétées par les mesures des facteurs de transmission T et de réflexion R et R′ effectuées par J. Trompette sur ces mêmes couches métalliques. Toutes ces mesures ont débuté 48 heures après la fin de la vaporisation. Les couches sont ainsi suffisamment stables et les mesures peuvent se poursuivre sans inconvénient durant plusieurs jours. L'ensemble de ces résultats permet de déterminer simultanément, par la méthode de Malé, les constantes optiques ν et $\varkappa$ et l'épaisseur équivalente de ces couches d'argent. Le tableau des résultats a déjà été publié (27).

Au voisinage de la bande de transparence de l'argent (pour $\lambda = 3\,261$ Å en particulier) il a été pratiquement impossible de déterminer par cette méthode les constantes optiques des couches les plus minces. Il est vrai que dans cette région toutes les valeurs expérimentales de R, R′, T, Δr et $\Delta r'$ varient, comme je le montrerai plus loin, très rapidement avec la longueur d'onde. Un soin tout particulier doit être pris pour effectuer ces mesures avec une longueur d'onde bien définie. Les chances d'erreur sont donc augmentées dans cette région spectrale. Les résultats obtenus montrent que les constantes de l'argent massif sont pratiquement atteintes pour des couches minces d'épaisseur égale à une trentaine de millimicrons. Le coefficient de remplissage $q = \frac{e \text{ massique}}{e \text{ équivalente}}$ est évidemment toujours inférieur à l'unité. Il est très faible pour les couches les plus minces qui sont aussi les plus lacunaires, il augmente lorsque l'épaisseur de la couche augmente et il tend vers l'unité dès que l'épaisseur massique atteint une trentaine de millimicrons.

Les courbes de la figure 7 donnent un exemple de la variation des indices ν et $\varkappa$ de ces couches, en fonction de l'épaisseur massique. Lors-

que l'épaisseur de la couche diminue, ν tend vers 1 et ϰ tend vers 0. Pour les grandes longueurs d'onde on constate l'existence de maximums de ν et de ϰ. Le maximum de ν est le plus aigu ; il se produit toujours pour une couche d'épaisseur massique inférieure à celle qui correspond au maximum de ϰ. Toutes ces conclusions ont été établies théoriquement par D. Malé (15) et se trouvent ainsi vérifiées expérimentalement.

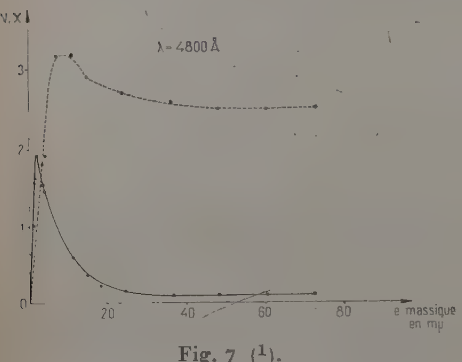


Fig. 7 [1].

4° **Précision des mesures.** — Les mesures de R, R′ et T se font couramment avec une erreur absolue de l'ordre de 0,002 à 0,003. Les mesures de variations de phase se font généralement à 4 ou 8 grades près, c'est-à-dire pour l'ordre d'interférence $\frac{\delta}{\lambda}$ avec une erreur absolue de 1 à 2 p. 100. La précision obtenue pour déterminer ν et ϰ est de l'ordre de 10 à 15 p. 100 en valeur absolue. Elle dépend non seulement de la précision des mesures, mais aussi du fait que les valeurs des indices ν et ϰ de la couche métallique peuvent être plus ou moins bien encadrées par les valeurs de ν et de ϰ choisies pour le tracé du réseau de courbes théoriques. Enfin, ces courbes théoriques sont tracées pour un support d'indice 1,56, c'est-à-dire, en fait, pour une seule longueur d'onde.

B) Or.

Les couches étudiées ici ont été obtenues dans des conditions analogues à celles signalées ci-dessus pour l'argent. La vitesse de formation était de 3 mμ à la minute.

1° **Mesure des facteurs de réflexion et de transmission.** — Le tableau des résultats obtenus a déjà été publié (23). Dans les conditions où j'ai opéré le coefficient de remplissage q tend plus rapidement vers l'unité pour l'argent que pour l'or, lorsque l'épaisseur de la couche augmente.

L'examen de ces résultats montre que les plus grandes variations des propriétés optiques des couches se produisent généralement pour des épaisseurs inférieures à une quinzaine de millimicrons. Je montrerai au

[1] *Erratum.* — Courbe en trait continu : ν = 1 pour $e = 0$.

paragraphe 4 que ces variations, parfois brutales, s'expliquent par de non moins brusques changements des indices ν et $\varkappa$ des couches. C'est en effet pour des couches d'épaisseurs inférieures à une quinzaine de millimicrons que se produisent le saut de phase de 2π et les plus notables variations de Δr. Les courbes (23) qui indiquent en particulier les variations de T et R en fonction de l'épaisseur de la couche, présentent elles aussi, pour ces mêmes épaisseurs, des variations de pente très nettes et parfois même un minimum relatif. Je montrerai plus loin que ce minimum de R peut être plus ou moins accusé suivant la vitesse de formation des couches. P. Rouard, D. Malé et J. Trompette (30) laissaient prévoir que l'existence du minimum de T était liée aux conditions de vaporisation du métal. Un minimum pratiquement nul de R′ se produit lui aussi pour ces mêmes épaisseurs. Il a lieu, comme l'ont montré

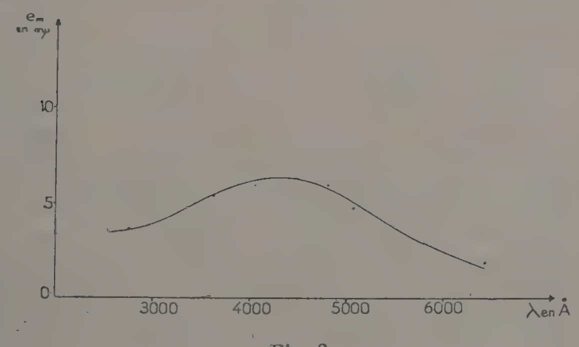


Fig. 8.

plusieurs auteurs, pour des couches d'or d'épaisseurs variables suivan la longueur d'onde utilisée. La figure 8 montre la variation de cette épaisseur en fonction de la longueur d'onde.

Dans les conditions où j'ai opéré et pour une longueur d'onde donnée, R est pratiquement toujours supérieur à R′, quelle que soit l'épaisseur de la couche métallique. Les courbes représentant les variations de R et R′ en fonction de l'épaisseur de la couche, présentent parfois un maximum. Le maximum de R se produit alors pour des épaisseurs d'or comprises entre 30 et 55 mμ ; celui de R′ pour des épaisseurs variant de 40 à 85 mμ. Ces maximums sont d'autant plus accusés que la longueur d'onde utilisée est plus courte. L'examen des résultats relatifs aux absorptions définies par les relations $A = I - R - T$ et $A' = I - R' - T$ montre que l'énergie absorbée par la couche mince d'or, lorsque la lumière la traverse en arrivant côté support, est plus grande que l'énergie absorbée par la couche lorsque la lumière y pénètre en arrivant côté air.

Pour des radiations de longueurs d'onde inférieures à 4 800 Å, A et A' augmentent assez régulièrement lorsque l'épaisseur de la couche croît. Par contre, pour $\lambda = 6\,438$ Å en particulier, il peut arriver qu'une augmentation d'épaisseur de la couche métallique se traduise par une diminution des absorptions A et A'. Là aussi ces anomalies commencent à se produire pour des couches d'or d'épaisseurs voisines de 10 mμ et je montrerai que leur existence est encore liée à la vitesse de formation des couches.

Les résultats fournis par la relation de Wolter (38)

$$n_{air}'(1 - R' - T) = n_{support}(1 - R - T)$$

indiquent, pour chaque longueur d'onde, à partir de quelle épaisseur les mesures de phase sont indispensables à la détermination des constantes optiques de ces couches. C'est, par exemple, pour des épaisseurs inférieures à 30 ou 40 mμ pour $\lambda = 6\,438$ Å et pour des épaisseurs inférieures à 5 mμ pour $\lambda = 2\,536$ Å. On constate que la relation de Wolter est d'autant mieux vérifiée que l'épaisseur de la couche est plus petite et que, pour une épaisseur donnée, la longueur d'onde utilisée est plus grande.

2° Mesure de la variation de phase à la réflexion côté air Δr. — Comme pour l'argent la variation de phase Δr (24) commence par être une avance pour les couches les plus minces puis elle devient ensuite un retard (fig. 9). Aucun maximum de ce retard n'apparaît dans la limite des épaisseurs étudiées ici. Je montrerai plus loin que cela dépend aussi de la vitesse de formation des couches. L'épaisseur pour laquelle

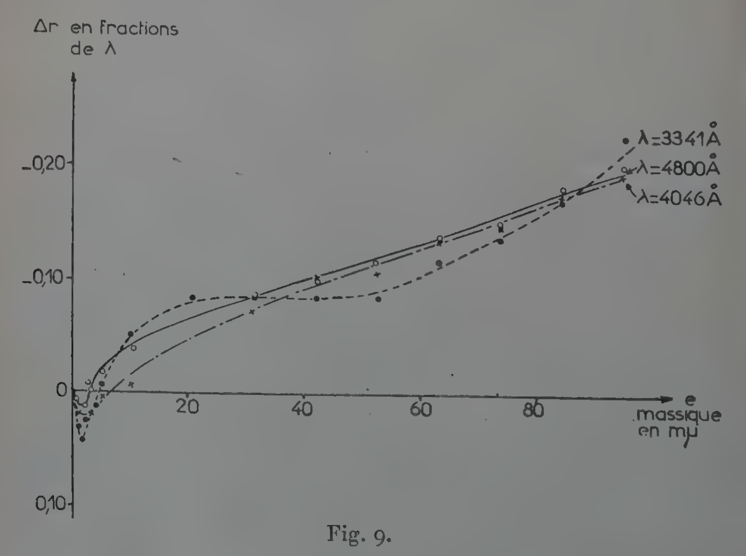


Fig. 9.

effectue le passage de l'avance au retard varie de 2 à 6 mμ. Pour la diation de longueur d'onde 3 341 Å, Δr reste constant pour des aisseurs comprises entre 20 et 50 mμ.

3° **Mesure de la variation de phase à la réflexion côté support $\Delta r'$.** (24) (fig. 10). — Pour les radiations de longueurs d'onde

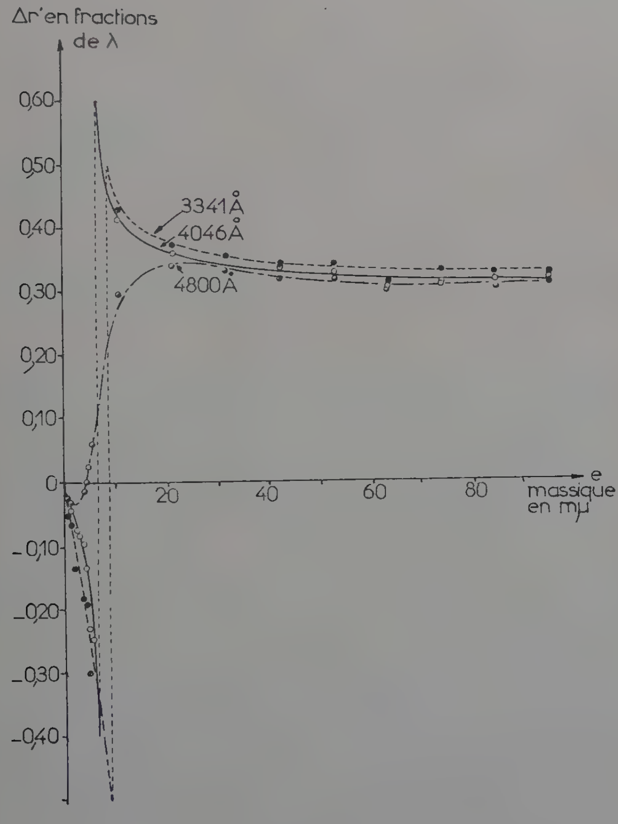


Fig. 10.

gale ou supérieures à 4 800 Å je n'ai pas pu mettre expérimentalement en évidence le saut de phase de 2π. Il apparaît par contre nettement pour les autres radiations. Pour l'argent j'ai pu faire, au début e ce chapitre, des constatations inverses bien qu'en parfait accord avec es résultats obtenus dans le spectre visible par P. Rouard et . C. Faust. Cette opposition entre les résultats obtenus pour l'or et

pour l'argent n'est en fait qu'apparente. Je montrerai en effet dans le chapitres suivants que l'existence même du saut de phase est liée e particulier à la vitesse de formation des couches. P. Rouard (28) a lu aussi constaté il y a une vingtaine d'années une dualité dans les valeur de $\Delta r'$ relatives à des couches d'or préparées par projection cathodique Il a étudié, avec des radiations du spectre visible, deux séries de cou ches d'or préparées à deux ans d'intervalle. Pour l'une de ces séries a mis en évidence le saut de phase tandis que pour l'autre il n'a pu parvenir. Il a émis alors l'hypothèse que ces résultats divergent devaient être dus à des conditions de préparation ou à des stades d'évo lution différents pour ces deux séries de couches. Je vérifierai expéri mentalement cette hypothèse au chapitre III, paragraphe 6.

Les courbes ci-jointes montrent, que le saut de phase ait lieu ou non que $\Delta r'$ tend, pour toutes les radiations étudiées, vers une valeur voi sine de 0,32 à 0,34. Cette valeur semble d'ailleurs indépendante de conditions de préparation.

Contrairement à ce que j'ai trouvé pour l'argent il n'existe pou l'or, dans les conditions où j'ai opéré, aucun minimum de l'avance d phase $\Delta r'$.

4° **Détermination des constantes optiques.** — Les résultats obte nus ont déjà été publiés (24). L'allure générale des courbes est la mêm que pour l'argent.

Là encore, pour une longueur d'onde déterminée, les indices ν et d'une couche d'or, d'épaisseur supérieure à 30 ou 40 mμ ne varien plus que très lentement lorsque l'épaisseur du métal augmente, tandi que le coefficient de remplissage tend vers 1. Pour les couches épaisse la valeur de l'indice d'extinction $\varkappa$ est toujours supérieure à celle de ν quelle que soit la radiation utilisée. Cependant la différence $\varkappa - $ diminue sensiblement avec la longueur d'onde ; $\varkappa - \nu$ tend vers 0 lors que λ se rapproche de 2 536 Å.

Que la relation de Wolter soit ou non vérifiée j ai utilisé, pour déter miner ces constantes optiques, toutes les valeurs expérimentales obte nues pour R, R', T, Δr et $\Delta r'$. J'ai ainsi bénéficié de moyens de vérifi cations et j'ai pu constater alors que l'épaisseur équivalente déterminé pour chaque couche métallique, était sensiblement la même pour toute les longueurs d'onde utilisées.

H. Schopper (34), à la suite de G. Bauer (2) a obtenu des épaisseur variant légèrement avec la longueur d'onde. Il pense que cette légèr variation pourrait s'expliquer par une faible hétérogénéité des couches N'ayant rien constaté de semblable ici, tout au moins pour des radia tions de longueurs d'onde inférieures à 5 461 Å, j'ai pris comme épais seur et comme coefficient de remplissage la moyenne de ceux obtenu pour les diverses radiations.

Pour les quatre radiations de longueurs d'onde 6 438 Å, 5 780 Å

2 753 Å et 2 536 Å je ne disposais d'aucune mesure de phase. J'ai uti-
isé dans ce cas, pour déterminer les constantes optiques des couches l'or, une méthode de Malé modifiée par J. Trompette (27).

J'ai vérifié, pour chaque longueur d'onde, l'exactitude des résultats rouvés. J'ai calculé, à partir des valeurs expérimentales de R, R', les ndices ν et $\varkappa$ de la couche la plus épaisse (95 mμ) par les formules approchées ci-dessous rapportées par F. Abelès (1) :

$$\nu = \frac{n_2^2 - n_0^2}{2(n_2 B_2 - n_0 B_0)}$$

$$\varkappa^2 = 2n_0 B_0 \nu - \left(\nu^2 + n_0^2\right) = 2n_2 B_2 \nu - \left(\nu^2 + n_2^2\right)$$

où :

$$B_0 = \frac{1 + R}{1 - R}$$

$$B_2 = \frac{1 + R'}{1 - R'}$$

n_0 est l'indice de l'air et n_2 est l'indice de réfraction du support en quartz pour la radiation considérée.

Ces formules ne sont valables que pour des couches métalliques assez épaisses car $\frac{e}{\lambda}$ doit être suffisamment grand.

Le tableau I indique pour quelques longueurs d'onde les valeurs des ndices ν et $\varkappa$ déterminés par ces 2 méthodes.

On constate que l'accord entre les deux méthodes est très satisfaisant pour les longueurs d'onde inférieures ou égale à 4 800 Å. Par contre,

TABLEAU I

λ . . .	2 536		2 753		2 967		3 341		4 046		4 358	
	ν	κ	ν	κ	ν	κ	ν	κ	ν	κ	ν	κ
Malé	0,95	1	0,90	1,10	1	1,15	1,1	1,2	1,1	1,35	0,95	1,25
Abelès	0,83	0,92	0,91	1,09	0,95	1,12	0,95	1,1	0,96	1,28	0,93	1,28

λ . . .	4 800		5,085		5 461		5 780		6 438	
	ν	κ	ν	κ	ν	κ	ν	κ	ν	κ
Malé	0,90	1,20	0,75	1,50	0,65	2	0,5	1,95	0,60	2,70
Abelès	0,86	1,28	0,65	1,36	0,39	1,34	0,33	1,33	0,27	1,32

pour les radiations de longueurs d'onde 5 461 Å, 5 780 Å et 6 438 Å ce accord n'est plus du tout réalisé. L'application des formules approchée conduit alors à des épaisseurs *équivalentes* variant précisément avec l longueur d'onde et très différentes (140 à 160 mμ) de celles trouvée pour cette même couche avec toutes les autres longueurs d'ond (98 mμ). Ceci est dû probablement au fait que le rapport $\frac{e}{\lambda}$ n'est pa suffisamment grand pour ces trois longueurs d'onde pour permettr l'application des formules approchées citées ci-dessus. Il se peut encor que les hypothèses de Schopper et Bauer se trouvent ici vérifiées pou des radiations de longueurs d'onde supérieures à 5 461 Å.

5° **Remarques sur les mesures de variation de phase d'une onde lumineuse lors de sa réflexion, côté support, sur des couche minces d'or et d'argent.** — Les constantes optiques des couches d'o et d'argent étant à présent déterminées, on connaît expérimentalemen leur valeur au moment où se produit le saut de phase de 2π. L tableau II indique quelques-uns des résultats les plus typique obtenus.

TABLEAU II

5 461 Å couches d'argent	$e_m = 7{,}2$ mμ	$\nu = 1{,}8$; $\varkappa = 3{,}6$	5 085 Å couches d'argent	$e_m = 3{,}9$ mμ	$\nu = 1{,}65$; $\varkappa = 2{,}0$
	saut de phase			saut de phase	
	$e_m = 10{,}8$ mμ	$\nu = 1{,}0$; $\varkappa = 3{,}7$		$e_m = 7{,}2$ mμ	$\nu = 1{,}4$; $\varkappa = 3{,}5$
4 800 Å couches d'argent	$e_m = 2{,}6$ mμ	$\nu = 1{,}75$; $\varkappa = 1{,}75$			
	saut de phase				
	$e_m = 3{,}25$ mμ	$\nu = 1{,}5$; $\varkappa = 1{,}8$			
4 358 Å couches d'or	$e_m = 5{,}35$ mμ	$\nu = 1{,}70$; $\varkappa = 0{,}90$	4 046 Å couches d'or	$e_m = 4{,}70$ mμ	$\nu = 1{,}55$; $\varkappa = 0{,}95$
	saut de phase			saut de phase	
	$e_m = 10{,}55$ mμ	$\nu = 1{,}50$; $\varkappa = 1{,}05$		$e_m = 10{,}55$ mμ	$\nu = 1{,}40$; $\varkappa = 1{,}10$

D'après ce tableau, et à la précision des mesures près, lorsque le saut de phase se produit, l'indice de réfraction ν de la couche, d'abord supérieur à celui du support nu, lui devient égal puis inférieur. Ce résultat n'avait encore jamais été obtenu expérimentalement à ma connaissance.

En réalité, si l'indice de réfraction ν de la couche métallique devient

égal à celui du support nu, il le devient d'après les courbes de la figure 12 pour deux épaisseurs différentes du métal : l'une de ces épaisseurs est inférieure à celle qui correspond au maximum de ν, l'autre lui est supérieure. C'est toujours au voisinage de cette deuxième épaisseur que j'ai observé le saut de phase. Celui-ci se produit exactement au moment où l'épaisseur de la couche augmentant, la réflexion dans le support en quartz sur le métal, qui est d'abord une réflexion d'un milieu moins réfringent sur un milieu plus réfringent, devient une réflexion dans un milieu plus réfringent sur un milieu moins réfringent.

Pour les radiations de longueurs d'onde 4 800 Å, 5 085 Å et 5 461 Å je n'ai pas pu mettre en évidence le saut de phase ; cela n'est pas étonnant puisque l'indice de réfraction de la couche métallique ne dépasse pratiquement pas l'indice du support pour ces longueurs d'onde.

C) **Structure des couches très minces d'argent.**

J'ai utilisé les résultats obtenus ci-dessus avec des couches très minces d'argent pour essayer de préciser la structure des couches lacunaires. Ce travail a été fait en collaboration avec J. Trompette (27). J'ai utilisé pour cela la théorie émise par E. David et rappelée dans la première partie de ce travail. Mon but a été triple :

1° Préciser, en supposant que les cristallites constituant la couche ont une forme ellipsoïdale, la répartition statistique de ces ellipsoïdes en fonction du rapport de leurs axes.

2° Déterminer les constantes optiques de ces couches pour la radiation de longueur d'onde 3 404 Å, ces constantes n'ayant pas pu être déterminées correctement par la méthode de Malé.

3° Introduire la notion de coefficient de remplissage dans cette théorie et trouver un ordre de grandeur pour les dimensions des microcristallites constituant la couche d'argent.

1° **Répartition statistique des cristallites.** — J'ai pris comme constantes de l'argent à l'intérieur des cristallites, celles déterminées ci-dessus pour la couche d'argent la plus épaisse (ces constantes sont ici très voisines de celles de l'argent massif). J'ai appliqué la théorie de David à quatre couches d'argent d'épaisseurs massiques égales à 0,65, 1,3, 1,95 et 2,6 mμ et en utilisant les résultats acquis pour cinq radiations de longueurs d'onde respectives égales à 5 780 Å, 5 461 Å, 5 085 Å, 4 800 Å et 4 358 Å.

Connaissant les constantes optiques de ces couches j'ai pu calculer pour chacune d'elles et pour chacune des longueurs d'onde ci-dessus :

a) la valeur f_1 de f correspondant au maximum de E(f) (équation 4, paragraphe 2 : première partie),

b) la valeur $g(f_1)$ correspondante (équation 5 du même chapitre). J'ai pu ainsi tracer les courbes de la figure 11 montrant pour chacune des 4 couches la répartition des ellipsoïdes en fonction du rapport de leurs axes.

Les portions des courbes marquées en pointillé ont été tracées en tenant compte des remarques faites par David ; à savoir :

a) $g(f) \rightarrow 0$ si $f \rightarrow 0$, c'est-à-dire, d'après les courbes de la figure 1 indiquées par David, si $b/a \rightarrow \infty$. Il est en effet évident qu'il ne peut

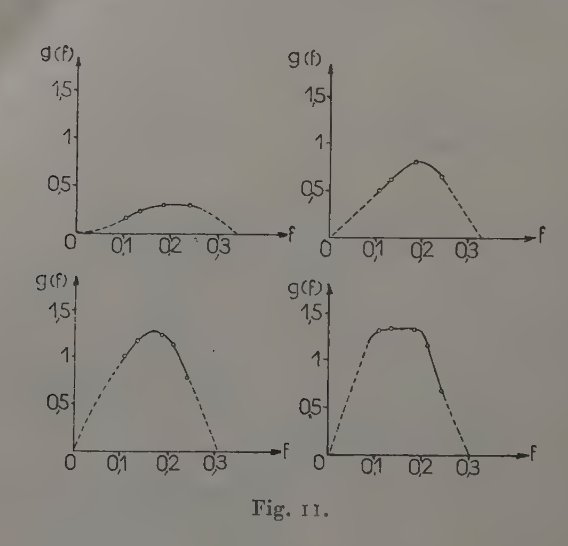


Fig. 11.

pas exister dans la couche des ellipsoïdes dont le rapport des axes soit vraiment infini.

b) $g(f)$ s'annule pour l'une des valeurs de f supérieures à 0,33 (cas de la sphère). On remarquera sur les courbes de la figure 11 qu'il ne paraît exister pour ces couches que très peu de cristallites en forme de sphères, ce qui rend inapplicable ici la méthode de Maxwell-Garnett. On observe sur ces mêmes courbes que le maximum de $g(f)$ augmente lorsque l'épaisseur de la couche augmente, tandis que la valeur correspondante de f semble diminuer de 0,21 à 0,15 environ, et que par suite $\frac{b}{a}$ augmente. Il semble donc que les ellipsoïdes ont une forme de plus en plus aplatie lorsque l'épaisseur de métal augmente.

La fonction $g(f)$ étant déterminée, les courbes de la figure 11 per-

mettent d'intégrer graphiquement les équations (2) et (3) de la théorie et d'obtenir finalement les indices ν et $\varkappa$ d'une couche métallique pour une longueur d'onde quelconque.

2° Calcul des constantes optiques d'une couche métallique très mince à partir des seules données caractérisant la forme des cristallites. — J'ai effectué cette intégration graphique pour la radiation de longueur d'onde 3404 Å et j'en ai déduit, pour cette radiation, les constantes optiques des quatre couches étudiées. J'ai utilisé comme intervalle moyen df une valeur de 0,02. Le tableau III indique les résultats obtenus.

TABLEAU III

e_m (en mμ)	ν	$\varkappa$
0,65	1,22	0,025
1,3	1,09	0,06
1,95	0,96	0,11
2,6	0,87	0,13

Par la méthode de Malé je n'avais pas pu calculer ces constantes pour ces quatre couches très minces. Ces valeurs se raccordent très bien avec celles obtenues par la méthode de Malé pour de plus grandes épaisseurs et pour la même radiation.

3° Notion de coefficient de remplissage dans la théorie de David. — Schopper (33) a introduit mathématiquement cette notion de coefficient de remplissage dans la théorie de David pour un cas tout particulier. Comme l'a fait remarquer cet auteur, David calcule le déplacement diélectrique occasionné par l'unité de volume du métal, alors qu'il serait préférable de calculer celui dû à l'unité de volume de la lame elle-même. David effectue donc ses calculs comme si, en fait, le coefficient de remplissage de la couche était égal à l'unité et il pose :

$$\int_0^1 g(f)df = 1$$

$g(f)df$ représentant le volume dv des cristallites appartenant à l'intervalle df, ce qui est normal puisqu'il ne considère que l'unité de volume de la « substance » de la couche. Or, d'après la figure 11, l'aire comprise entre la courbe $Y = g(f)$ et l'axe des abscisses est différente de

l'unité. J'ai calculé cette surface pour les quatre couches étudiées et le tableau IV montre que ces aires sont de l'ordre de grandeur des coeffi-cients de remplissage correspondants, sauf pour la couche la plus mince.

TABLEAU IV

e_m (en mμ)	Aire	q
0,65	0,07	0,15
1,30	0,16	0,22
1,95	0,24	0,31
2,6	0,28	0,33

Il est possible de déterminer le rapport $\frac{b}{a}$ des axes des ellipsoïdes cor-respondant à la plus grande distribution $g(f)$ existant dans chacune des quatre couches d'argent. Supposons que les couches très minces qui sont étudiées ici ne soient formées que d'une seule couche de cristallites posés sur le support en quartz. L'épaisseur de la couche d'argent est alors égale à la dimension de l'axe « a » des ellipsoïdes les plus nombreux existant dans la couche. Cette épaisseur équivalente des couches, c'est-à-dire « a » a été déterminée par la méthode de Malé. $\frac{b}{a}$ et a étant connus on peut avoir une idée assez grossière, compte tenu des hypothèses faites, des dimensions de certains cristallites. Le tableau V indique les résul-

TABLEAU V

e_m (en mμ)	$e_e = a$ (en mμ)	f	$\frac{b}{a}$	b (en mμ)
0,65	4,3	0,21	2,6	11
1,30	5,7	0,20	2,65	15
1,95	6,3	0,17	3	19
2,6	7,9	0,15	4,5	36

tats obtenus. David (4), au moyen de mesures plus correctes sur la dif-fusion de la lumière, trouve pour ces cristallites, une longueur de 10 mμ dans la plus grande dimension.

II. — Variation des propriétés optiques de couches minces d'or et d'argent en fonction de la longueur d'onde utilisée. Étude particulière au voisinage de la bande de transparence de l'argent.

Dans le chapitre précédent j'ai étudié, pour plusieurs longueurs d'onde, la variation des propriétés optiques de couches minces d'argent et d'or en fonction de leurs épaisseurs massiques. Il peut être utile de connaître aussi, pour une couche d'épaisseur déterminée, la variation de ses propriétés optiques en fonction de la longueur d'onde utilisée. Cette étude est en particulier intéressante au voisinage d'une bande de transparence ou d'absorption, par exemple au voisinage de la bande de transparence de l'argent. Il n'existe pas à ma connaissance d'étude complète sur ce sujet. J'étudierai ici successivement le cas de l'argent et celui de l'or.

A) Argent.

Au cours des recherches relatées dans le chapitre précédent, j'avais déjà essayé d'étudier, sur une couche d'argent d'épaisseur connue, la variation de phase Δr en fonction de la longueur d'onde de la radiation utilisée.

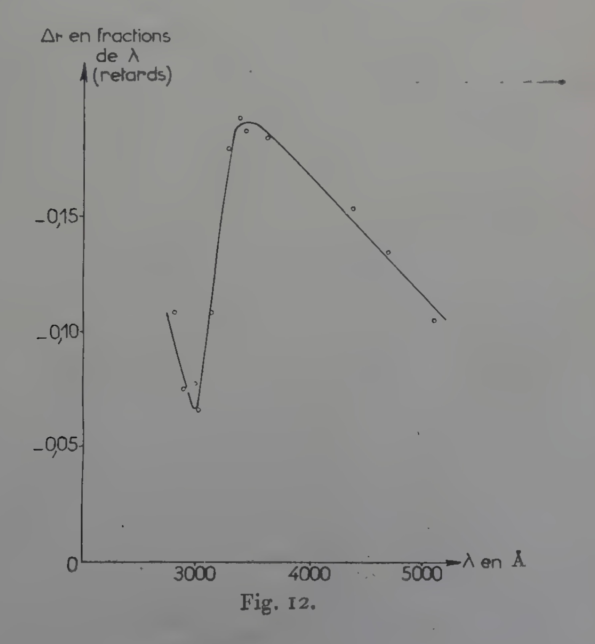


Fig. 12.

La courbe de la figure 12 résume certains des résultats obtenus.

Ces résultats montrent la nécessité d'effectuer des mesures complètes dans un domaine spectral plus étendu. Les mesures ci-dessous répondent à ce but. Elles ont été effectuées sur une couche d'argent d'une vingtaine de millimicrons d'épaisseur. Les conditions de préparation sont analogues à celles des couches d'argent précédentes.

La figure 13 montre comment varient les divers facteurs T, R, R', A et A' en fonction de la longueur d'onde. On note de brusques variations de ces facteurs lorsque la longueur d'onde passe de 3 000 à

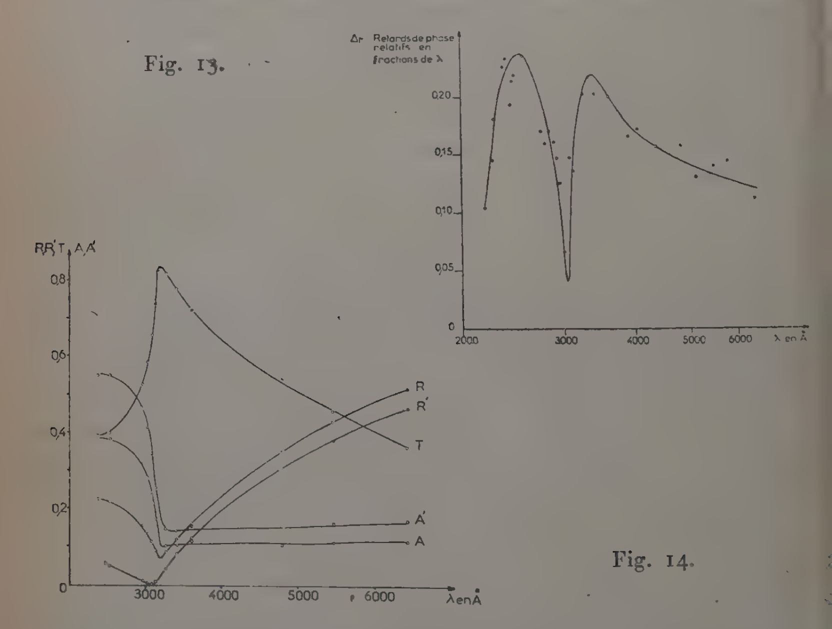


Fig. 13.

Fig. 14.

3 200 Å, c'est-à-dire au voisinage de la bande de transparence de l'argent. La couche d'argent devient alors presque aussi transparente que son support en quartz. Sabine (32) trouve pour R une courbe analogue qui paraît même atteindre des valeurs inférieures ou égales au facteur de réflexion du support nu, ce qui n'est pas le cas pour la couche étudiée ici. Il est vrai que les résultats obtenus dépendent des conditions dans lesquelles la couche d'argent a été formée et en même temps aussi de son épaisseur. Je montrerai même au chapitre III ci-après, que des couches d'argent formées très lentement peuvent avoir un facteur de réflexion R pratiquement nul pour une épaisseur voisine de 35 mμ. On notera que l'absorption A (ou A') de cette couche d'argent est pratiquement indépendante de la longueur d'onde entre 3 200 et 6 500 Å.

La figure 14 résume l'évolution de la variation de phase côté air Δr en fonction de la longueur d'onde. Le minimum, très aigu, de cette

courbe se produit pour une longueur d'onde voisine de 3 020 Å. Un autre minimum semble exister vers $\lambda = 2\,000$ ou 2 200 Å, limite de mes mesures du côté des faibles longueurs d'onde. Il est à noter que la précision des mesures ne dépasse guère 0,03 pour les longueurs d'onde inférieures à 2 700 Å.

La figure 15 montre que la variation de phase côté support $\Delta r'$ subit elle aussi un très brusque changement entre 3 000 et 3 200 Å. Pour préciser la forme de la courbe dans cette région et pour voir en particulier si elle y est continue, on peut calculer par les formules complexes classiques et pour plusieurs longueurs d'onde de cette bande spectrale, les valeurs de $\Delta r'$; il suffit de connaître les indices ν et $\varkappa$ de la couche pour ces longueurs d'onde. Or, les courbes de la figure 16 indiquent les valeurs de ν et de $\varkappa$ obtenues par la méthode de Malé à partir des valeurs expérimentales de T, R, R', Δr et $\Delta r'$ pour douze radiations arbitraires de longueurs d'onde comprises entre 2 378 Å et 6 438 Å. Elles

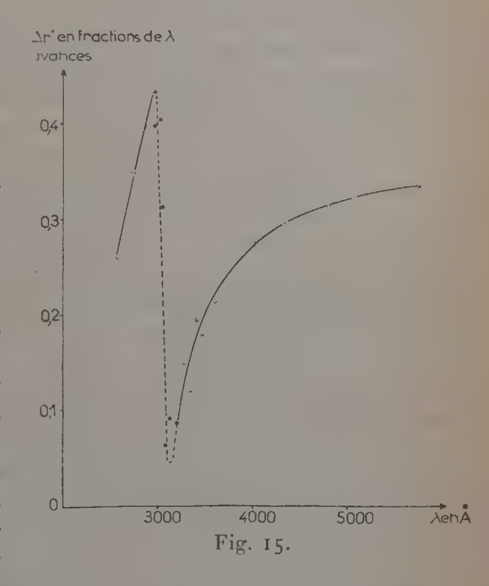


Fig. 15.

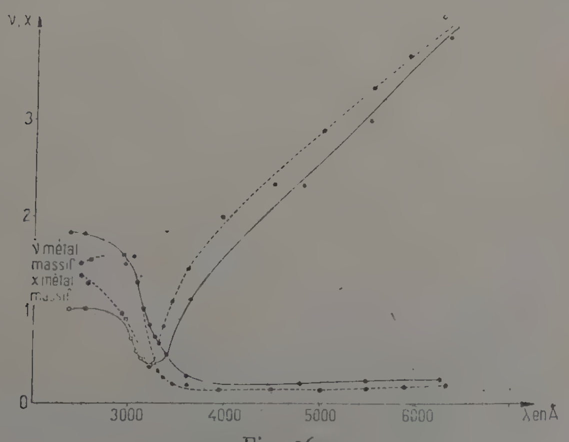


Fig. 16.

permettent donc de connaître, par simple lecture, les valeurs de ν et ϰ correspondant à des radiations quelconques, autres que les 12 longueurs d'onde utilisées expérimentalement et en particulier pour des radiations de longueurs d'onde aussi rapprochées les unes des autres que l'on veut, situées dans la bande de transparence de l'argent. Les résultats ainsi obtenus sont marqués sur la courbe par un point noir. La position du point correspondant à la radiation de longueur d'onde 3 050 Å prouve qu'il n'y a pas alors discontinuité mais bien une variation très rapide mais continue, de $\Delta r'$ en fonction de λ.

Les courbes de la figure 16 montrent la variation des indices ν et ϰ de cette couche en fonction de la longueur d'onde. J'ai déterminé ces indices par la méthode de Malé à partir des mesures qui précèdent. Ces courbes sont analogues à celles publiées par J. Trompette (37). Les courbes en traits discontinus sont tracées à partir des constantes du métal massif indiquées par Minor (18).

Cette étude montre qu'au voisinage de la bande de transparence de l'argent, les propriétés optiques d'une couche mince de ce métal tendent à se confondre avec celles de son support en quartz. En effet, la variation de phase entre une onde lumineuse réfléchie sur le support nu ou sur le support argenté tend à s'annuler aussi bien côté air (Δr) que côté support ($\Delta r'$) tandis que T, R et R′ prennent pour le support argenté des valeurs assez voisines de celles qu'ils ont pour le support nu. Simultanément l'indice d'extinction ϰ du métal prend sa valeur minimum, peu différente de 0,4, tandis que ν passe par des valeurs assez voisines de 1,5.

B) Or.

La couche d'or étudiée ici a une épaisseur de 21,1 mμ ; elle a été formée à la vitesse de 3 mμ à la minute.

Les courbes de la figure 17 résument les résultats obtenus pour les facteurs de transmission, de réflexion et d'absorption.

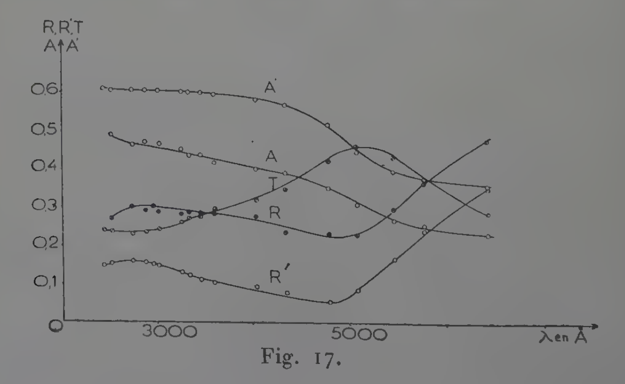


Fig. 17.

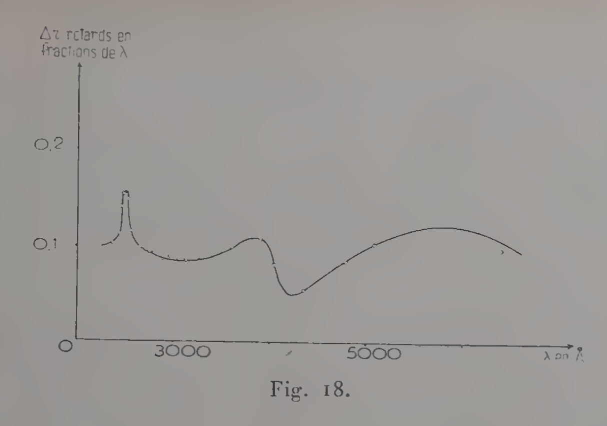


Fig. 18.

Le changement de phase côté air Δr varie lui aussi avec la longueur 'onde (fig. 18). Une brusque variation de pente est à signaler sur ette courbe vers la longueur d'onde ooo Å tandis qu'un maximum rès aigu se produit pour des longueurs d'onde voisines de 2 500 Å. Seules les mesures de Δr ont pu tre effectuées pour des radiations lé longueurs d'onde inférieures à 536 Å.

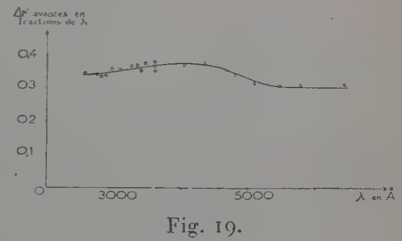


Fig. 19.

Le changement de phase côté upport $\Delta r'$ (fig. 19) ne varie que rès peu, pour cette couche d'or, orque la longueur d'onde passe de 2 573 Å à 6 438 Å.

La variation des constantes optiques de cette couche en fonction de la

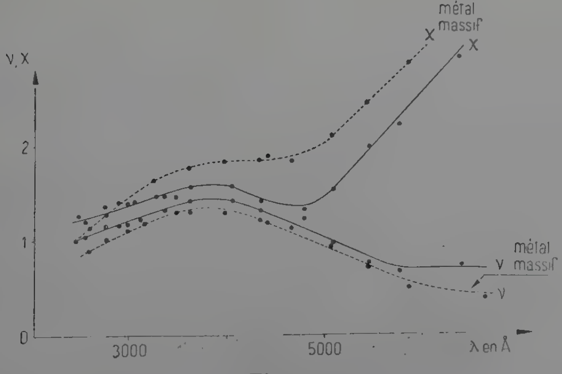


Fig. 20.

longueur d'onde est représentée sur la figure 20. Ces constantes sont toujours déterminées par la méthode de Malé. Les courbes en traits discontinus sont tracées à partir des constantes de l'or massif indiquées par Meier (17). Les deux systèmes de courbes ont sensiblement la même allure. Cette analogie importe seule ici car, d'après P. Rouard et D. Malé (31), on n'atteint pas forcément les constantes du métal massif avec des couches métalliques même très épaisses.

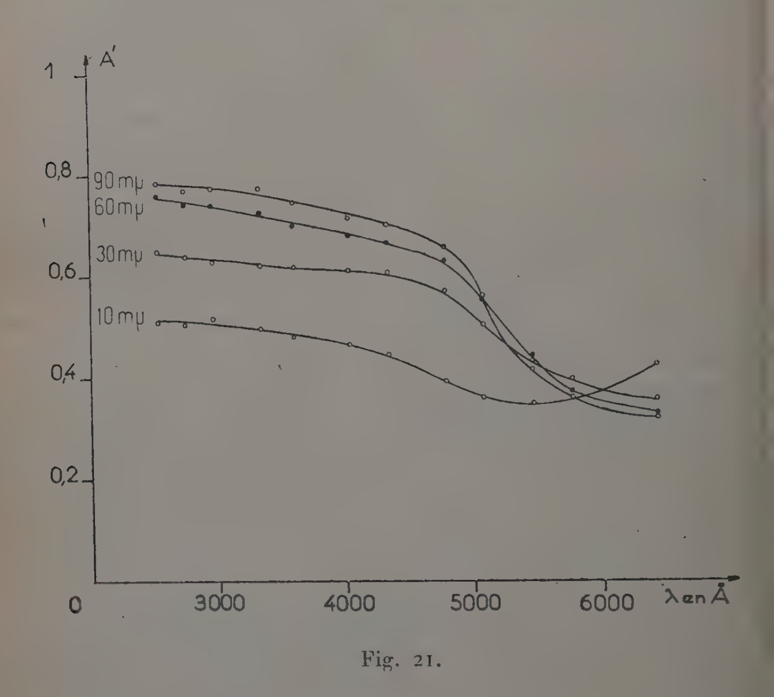


Fig. 21.

La figure 21 montre quelques résultats analogues obtenus pour 4 couches d'épaisseurs égales à 10, 30, 60 et 90 mμ (23). Entre 6 000 et 6 500 Å l'absorption côté support A′ augmente régulièrement lorsque l'épaisseur de la couche diminue de 90 à 10 mμ. C'est ainsi que pour une couche d'or de 10 mμ d'épaisseur et pour la longueur d'onde 6 438 Å, l'absorption A′ est de 0,42, alors que pour une couche d'or de 90 mμ d'épaisseur elle n'est plus que de 0,32. Ce phénomène dépend de la vitesse de formation des couches, comme je le montrerai dans le paragraphe suivant. Il est lié à la structure même des couches.

III. — Influence de la vitesse de formation sur les propriétés optiques de couches minces d'or et d'argent.

Lorsqu'on a déterminé les propriétés optiques d'une couche mince d'épaisseur donnée on cherche souvent à les comparer à celles trouvées par d'autres auteurs. Cette comparaison s'avère généralement fort décevante. Ces divergences sont dues à des différences de structure des diverses couches comparées provoquées par des conditions de préparation ou d'étude différentes. J'ai particulièrement étudié l'influence d'une de ces conditions sur les propriétés optiques des couches minces métalliques : la vitesse de formation des dépôts. J'ai fait varier cette vitesse de formation en modifiant l'intensité du courant de chauffage, c'est-à-dire la température du creuset. En opérant ainsi, toutes les autres conditions restant égales par ailleurs, plusieurs facteurs varient encore en même temps : le nombre de particules vaporisées par unité d'angle solide et de temps et leur vitesse. Ces deux variables sont étroitement liées entre elles et difficilement dissociables. D'ailleurs Levinstein (13) a montré, par diffraction et par microscopie électronique, que cette vitesse des particules n'avait pas d'influence sur la structure des couches. Les résultats que j'expose au chapitre suivant paragraphe 5 sont en accord avec ces conclusions. La température du support des couches doit varier, elle aussi, avec la température du creuset mais ceci n'est appréciable que pour les très faibles vitesses de formation. Quoi qu'il en soit, tout ce chapitre n'est que le résultat d'une première étude systématique des conditions de formation des couches. Une identification et une étude plus précises des divers paramètres intervenant restent encore à faire. Ce sera le but d'un prochain travail.

Les résultats ci-après montrent que les propriétés optiques des couches varient beaucoup avec leur vitesse de formation. C'est ainsi que l'absorption A′ d'une couche d'or de 60 mμ d'épaisseur peut être multipliée par 25 lorsque la vitesse de formation passe de 25 à 0,8 mμ à la minute ; d'où la nécessité de bien préciser ces conditions de préparation. Jusqu'à présent aucune étude complète faite avec un grand nombre de longueurs d'onde n'a été publiée à ma connaissance. Sennet et Scott (35) ont certes déjà étudié qualitativement, au microscope électronique, l'influence de la vitesse de formation sur la structure des couches minces. Ils ont aussi esquissé une étude quantitative du phénomène mais leurs mesures sont très incomplètes, peu précises, et ils n'ont pu en déduire les constantes optiques des couches utilisées. C'est cette étude que j'ai entreprise sur des couches d'or et d'argent. Ce sont surtout des couches d'or que j'ai étudiées en détail car ce métal est beaucoup moins sujet que l'argent à d'éventuelles altérations chimiques. De plus, j'ai pu vérifier que les couches d'or utilisées n'évoluaient pas pendant toute la durée des mesures, soit plusieurs jours.

A) Couches d'or.

J'appellerai, dans tout ce qui suit, vitesse de formation v d'une cou-che métallique, le quotient de son épaisseur massique par la durée de la vaporisation. J'étudie ici trois séries de couches minces d'or d'épaisseurs inférieures à 100 mμ et formées respectivement avec des vitesses de 0,8 — 3 et 25 mμ à la minute. Ces couches sont toujours déposées sur des supports en quartz et sous un vide voisin de 10^{-5} mm de mercure. Les mesures sont faites pour cinq radiations, de longueurs d'onde comprises entre 2 536 Å et 6 438 Å.

Chacune des courbes ci-après, présente pour une radiation déterminée et pour les trois vitesses de formation étudiées, les variations de l'une des grandeurs T, R, R′, A, A′, Δr et $\Delta r'$ en fonction de l'épaisseur de la couche.

1° Résultats relatifs au facteur de transmission T (fig. 22 et 23). — Pour chacune des couches d'or et pour toutes les radiations utilisées, le facteur de transmission est toujours d'autant plus grand que la vitesse de formation de la couche est plus grande. Cette variation, d'abord faible dans l'ultraviolet, va en s'accentuant lorsque la longueur d'onde augmente ; c'est ainsi que pour $\lambda = 6\,438$ Å et une couche de 16 mμ d'épaisseur, T passe de 0,18 à 0,51 (il est donc multiplié par 3) lorsque v passe de 0,8 à 25 mμ à la minute.

Ces variations sont, dans l'ultraviolet, sensiblement indépendantes de l'épaisseur de la couche, si bien que les courbes d'une même figure se déduisent les unes des autres par une simple translation parallèle à l'axe des ordonnées.

Pour les plus grandes longueurs d'onde étudiées ici, il n'en est plus de même ; les courbes peuvent alors se déformer plus ou moins suivant la vitesse de formation de la couche. C'est ainsi que la courbe relative à la longueur d'onde 6 438 Å et à la vitesse $v = 25$ mμ à la minute présente un palier très marqué. T conserve alors la même valeur lorsque l'épaisseur de la couche varie de 5 à 12 mμ. Ces déformations sont à peine visibles pour les dépôts obtenus aux vitesses de 0,8 ou 3 mμ à la minute ; elles ne se produisent plus alors que pour des épaisseurs comprises entre 4 et 5 mμ.

2° Résultats relatifs au facteur de réflexion R (fig. 22 et 23). — Chacune des courbes relatives au facteur de réflexion R se décompose en deux parties :

a) au-dessous d'une certaine épaisseur, variable avec la longueur d'onde (24 mμ pour $\lambda = 6\,438$ Å, 10 mμ pour $\lambda = 2\,967$ Å) ce sont tou

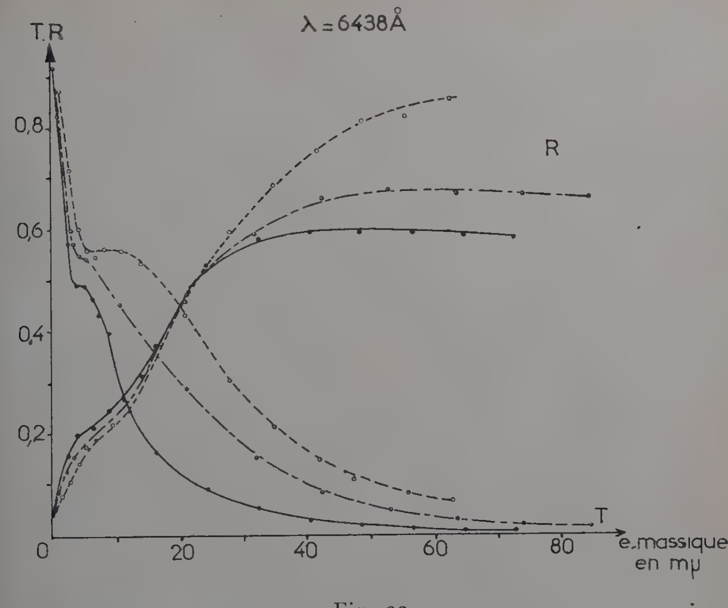


Fig. 22.

Fig. 23.

jours les couches formées le plus lentement qui réfléchissent le plus ;

b) pour des épaisseurs supérieures, ce sont au contraire les couches formées le plus rapidement qui réfléchissent le plus.

Dans la première partie de ces courbes R varie relativement peu avec la vitesse de formation ; par contre, dans la deuxième partie des courbes, ces variations peuvent être importantes.

Généralement les courbes traduisant les variations du facteur de réflexion R en fonction de l'épaisseur d'une couche métallique, présentent une nette variation de pente pour des épaisseurs voisines de 5 à 10 mμ. Ici encore, comme pour T, ces variations peuvent être plus ou moins marquées suivant la valeur de *v*. C'est ainsi que pour une vitesse de 0,8 mμ à la minute, on peut observer un palier pour λ = 3 341 Å et même un léger minimum de R pour λ = 2 967 Å et une épaisseur de 10 mμ.

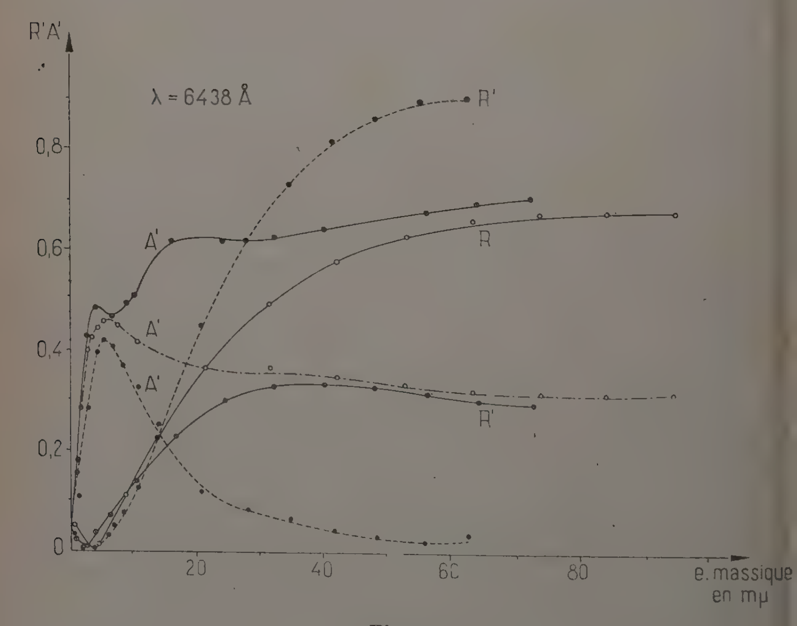


Fig. 24.

Enfin, R peut présenter un maximum d'autant plus net que les couches sont formées plus lentement. C'est ainsi que, pour la longueur d'onde 2 967 Å et une vitesse de formation de 0,8 mμ à la minute, une couche d'or de 60 mμ d'épaisseur réfléchit moins (R = 0,20) qu'une couche de 22 mμ (R = 0,27).

3° **Résultats relatifs au facteur de réflexion** R′ (fig. 24, 25 et 26). — Ici encore, au-dessous d'une certaine épaisseur, ce sont les couches formées le plus lentement qui réfléchissent le plus tandis que, pour les couches de plus grandes épaisseurs, c'est l'inverse qui se produit. Par exemple, pour $\lambda = 6\,438$ Å et une couche d'or de 60 mμ d'épaisseur, R′ passe de 0,31 à 0,90 lorsque la vitesse de formation passe de 0,8 à 25 mμ à la minute.

R′ peut aussi présenter un maximum d'autant plus net que la vitesse v est plus petite. Pour $\lambda = 3\,341$ Å et $v = 0{,}8$ mμ à la minute, une couche d'or de 60 mμ d'épaisseur réfléchit, côté support, moitié moins (R′ = 0,07) qu'une couche d'or de 30 mμ d'épaisseur (R′ = 0,15).

Le minimum de R′ ainsi que l'épaisseur correspondante de la couche d'or, varient avec la vitesse de formation (fig. 26). Ces variations, toujours très faibles, nécessitent des mesures très précises pour être mises en évidence.

4° **Résultats relatifs aux absorptions** A et A′ (fig. 24, 25, 27 et 28). — Pour une longueur d'onde quelconque et une épaisseur arbitraire, ce sont toujours les couches formées le plus lentement qui absorbent le plus. Par exemple, pour $\lambda = 6\,438$ Å et une épaisseur de 60 mμ, A passe de 0,07 à 0,39 si la vitesse v passe de 25 à 0,8 mμ à la minute ; l'absorption A′ varie encore davantage puisque dans les mêmes conditions elle passe de 0,025 à 0,67. L'influence de la vitesse de formation des couches sur les valeurs de A et de A′ s'atténue lorsque la longueur d'onde diminue (fig. 28). Pour les longueurs d'onde inférieures à 5 000 Å les absorptions A et A′ augmentent lorsque l'épaisseur de la couche croît. Pour des longueurs d'onde supérieures, les absorptions A et A′ peuvent au contraire diminuer, après être passées par un maximum, lorsque l'épaisseur augmente. C'est alors que l'allure générale des courbes peut être fortement modifiée lorsque la vitesse de formation v varie.

5° **Résultats relatifs à la variation de phase** Δr (fig. 29). — Les courbes ci-jointes se décomposent encore en deux parties :

a) pour des couches d'or d'épaisseurs inférieures à une dizaine de millimicrons, Δr varie assez peu et, compte tenu de la précision des mesures, de façon assez quelconque avec la vitesse de formation des dépôts métalliques ;

b) pour des couches d'or d'épaisseurs supérieures à 10 mμ Δr varie beaucoup plus et de façon plus régulière avec la vitesse de vaporisation du métal. Pour une longueur d'onde quelconque et une épaisseur donnée, ce sont alors les couches formées le plus rapidement qui provoquent les plus forts retards de phase.

C'est dans l'ultraviolet que Δr varie le plus avec v. Je trouve, par

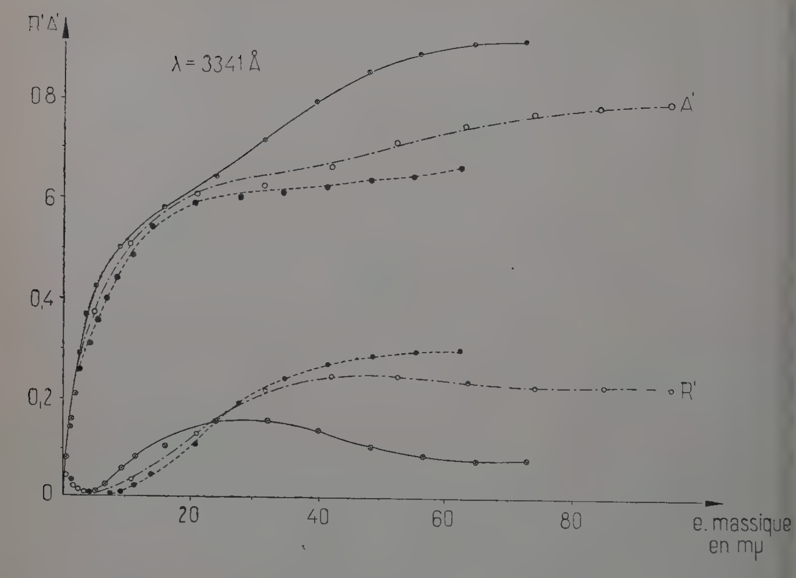

R' Δ'
λ = 3341 Å
0,8
0,6
0,4
0,2
0
20
40
60
80
Δ'
R'
e. massique
en mμ

Fig. 25.

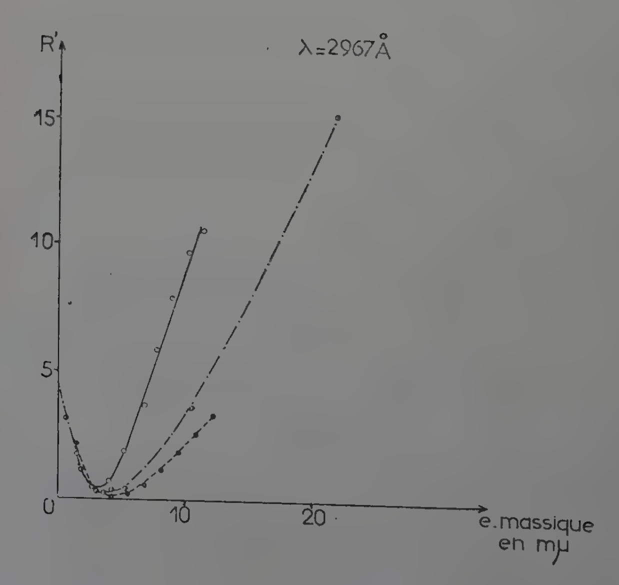

R'
λ=2967 Å
15
10
5
0
10
20
e. massique
en mμ

Fig. 26.

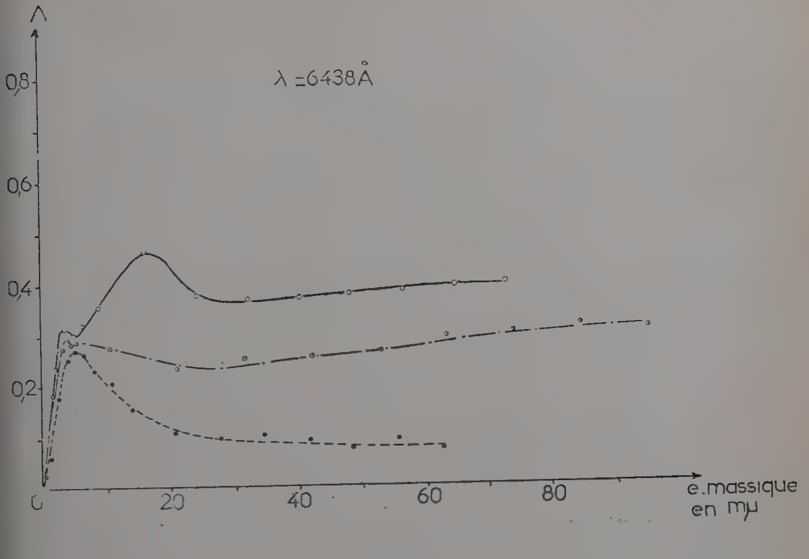


Fig. 27.

A
λ = 2967 Å
0,8
0,6
0,4
0,2
0
20
40
60
80
e. massique en mμ

Fig. 28.

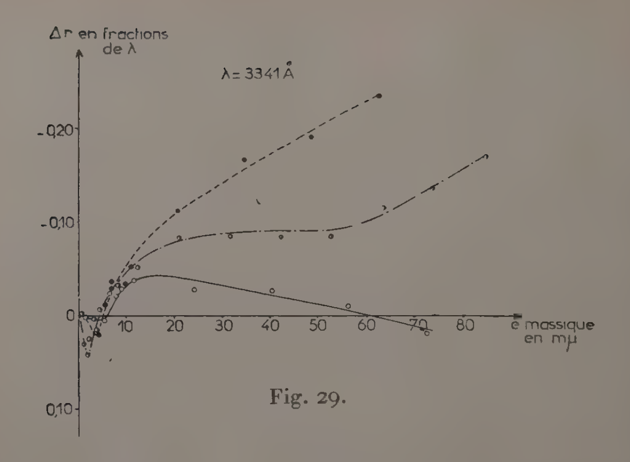


Fig. 29.

exemple, pour λ = 3341 Å et une couche d'or de 60 mμ d'épaisseur, qu
Δr passe de 0 à — 0,2
lorsque la vitesse de for
mation passe de 0,8
25 mμ à la minute. Dan
les mêmes conditions
mais pour λ = 5461 Å
Δr passe de 0,04 à 0,1
Pour la radiation de lon
gueur d'onde 3341 Å
une vitesse de formatio
de 0,8 mμ à la minut
la variation de phase Δ
semble redevenir un
avance pour des couche
d'épaisseurs supérieur
à 60 mμ.

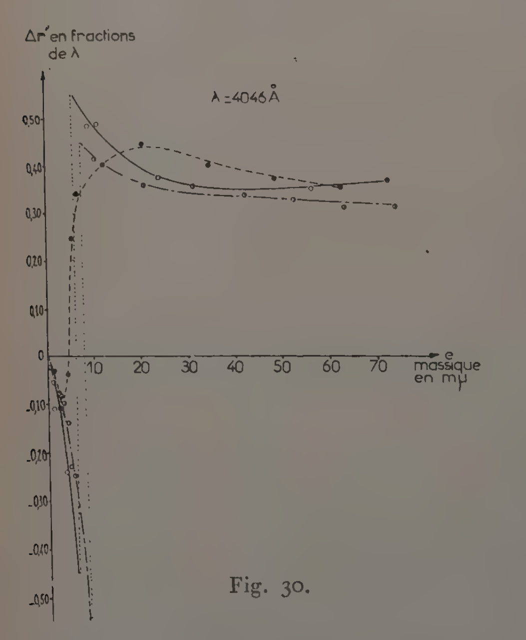


Fig. 30.

6° **Résultats relatifs** **la variation de pha** Δr' (fig. 30). — L'e
semble des mesures effe
tuées montre que, po
une radiation déterm
née et une couche d'épaisseur donnée, Δr' varie assez peu avec
vitesse de formation v, sauf au voisinage du saut de phase lorsqu
existe. Δr' est d'abord un retard pour les couches très minces, pu
devient une avance qui tend, pour les couches les plus épaisses, vers u
valeur comprise entre 0,30 et 0,40. Cette valeur est à peu près inc

pendante de la longueur d'onde utilisée et de la vitesse de formation de la couche.

Les résultats relatifs aux radiations de longueurs d'onde 4 046 Å et 3 341 Å montrent que le saut de phase de 2π peut exister ou non suivant la vitesse de formation du dépôt. Pour ces deux radiations en effet le saut de phase existe bien pour des couches d'or formées aux vitesses de 0,8 et 3 mμ à la minute, mais il n'existe plus lorsque cette vitesse atteint 25 mμ à la minute.

7° **Résultats relatifs aux constantes optiques de ces couches.** — Les mesures précédentes permettent de déterminer, par la méthode de Malé, simultanément les constantes optiques et l'épaisseur équivalente

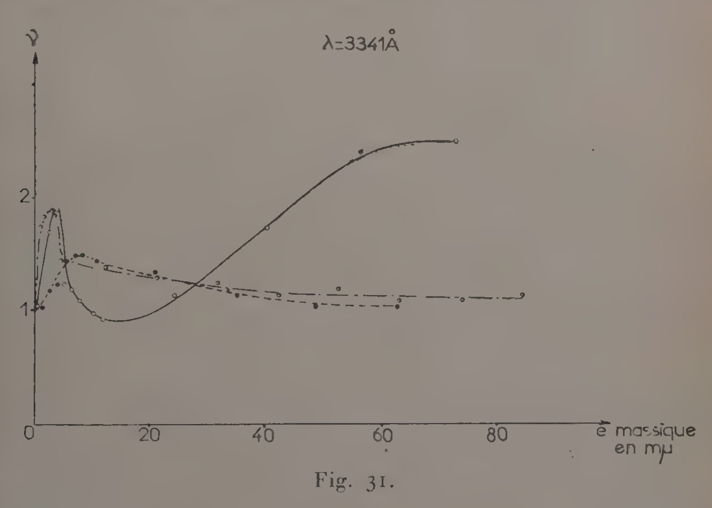


Fig. 31.

des couches d'or étudiées. Les résultats obtenus pour la radiation de longueur d'onde 3 341 Å (fig. 31 et 32) montrent que, pour des couches d'or d'épaisseurs supérieures à 20 ou 30 mμ, l'indice de réfraction ν est d'autant plus grand et l'indice d'extinction $\varkappa$ d'autant plus petit que les couches sont formées plus lentement. Les courbes relatives aux couches formées à la vitesse de 0,8 mμ à la minute présentent, aussi bien pour ν que pour $\varkappa$, un premier maximum pour une épaisseur de 4 à 5 mμ et un minimum pour des couches de 10 à 15 mμ d'épaisseur. Les résultats ci-joints montrent que les constantes optiques d'une couche mince donnée peuvent varier considérablement suivant la vitesse de formation du dépôt métallique. C'est ainsi que, pour la radiation de longueur d'onde 3 341 Å et une couche de 60 mμ d'épaisseur, ν passe de 2,4 à 1,05 lorsque la vitesse de formation passe de 0,8 à 25 mμ à la minute. Dans les mêmes conditions $\varkappa$ passe de 1 à 1,5. C'est pour les très faibles

valeurs de v que les variations de ν et de $\varkappa$ sont les plus importantes. ν prend alors pour les couches les plus épaisses des valeurs exceptionnellement grandes.

J'ai signalé dans le paragraphe précédent que le saut de phase de 2π n'existait, pour la radiation de longueur d'onde 3 341 Å, que pour les couches formées aux vitesses de 0.8 et de 3 mμ à la minute. On constate encore, conformément aux remarques faites, chapitre premier, B, para-

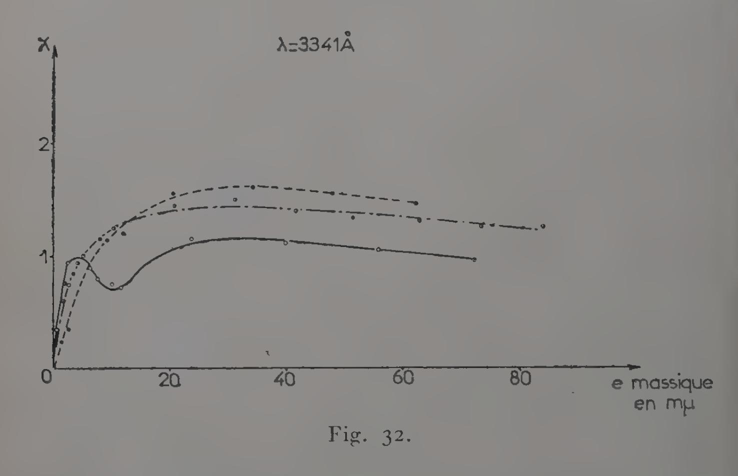


Fig. 32.

graphe 5 de la quatrième partie de ce travail, que c'est seulement pour ces vitesses que l'indice de réfraction ν de la couche passe par une valeur voisine de celle du support nu ; c'est bien alors que se produit le saut de phase observé. Il peut y avoir saut de phase dans d'autres conditions que celles observées ici. P. Rouard, en effet, a montré qu'il pouvait exister un saut de phase pour de faibles variations de $\varkappa$ et un indice de réfraction ν élevé ($\nu = 3$ ou 4) (29).

8° Variation de la structure des couches avec la vitesse de formation. — L'examen des résultats précédents montre que, pour une couche d'or d'épaisseur massique inférieure à 5 mμ, la précision des mesures ne permet pas de déceler de grandes variations du coefficient de remplissage q ou de l'épaisseur équivalente e_e en fonction de la vitesse de formation des couches (fig. 33 et 34). Pour une telle épaisseur ces couches très minces semblent donc aussi lacunaires les unes que les autres, quelle que soit la vitesse de formation. Par contre, pour une épaisseur supérieure à 5 mμ, les couches d'or sont d'autant plus lacunaires c'est-à-dire que « q » est d'autant plus petit que leur vitesse de formation est plus faible.

Une remarque très importante est à faire au sujet des couches for-

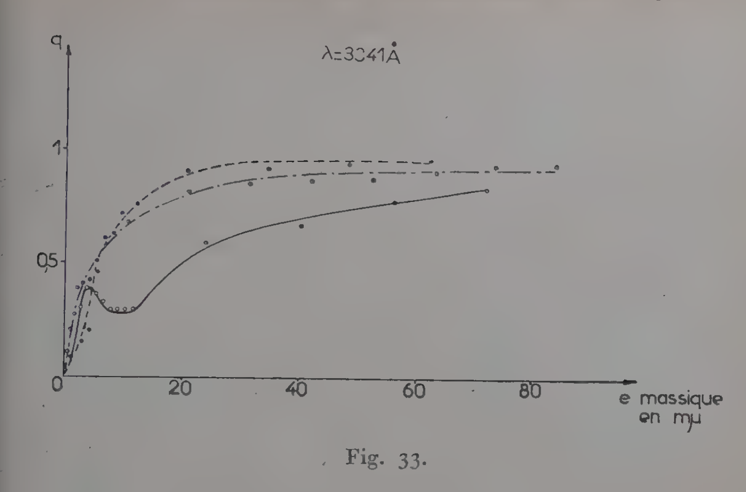


Fig. 33.

mées à la vitesse de 0,8 mμ à la minute : un maximum du coefficient de remplissage apparaît lorsque l'épaisseur de ces couches croît de 0 à 10 mμ. Dans ces conditions, une couche de 10 mμ est plus lacunaire qu'une couche de 4 mμ d'épaisseur. Parallèlement, l'épaisseur *équivalente* des couches d'or, formées à la vitesse de 0,8 mμ à la minute, croît régulièrement lorsque l'épaisseur massique augmente de 0 à 4 ou 5 mμ. Cette épaisseur *équivalente* est alors, pour une couche donnée, sensiblement la même quelle que soit la vitesse de formation. Ensuite, brusquement, lorsque l'épaisseur massique passe de 6 à 10 mμ, l'épaisseur

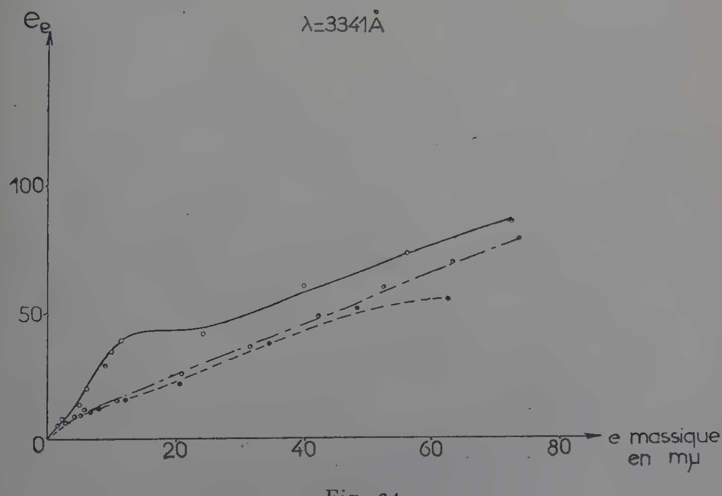


Fig. 34.

équivalente des couches formées lentement croît beaucoup plus qu l'épaisseur *équivalente* des couches formées rapidement. Par exempl une couche d'or d'épaisseur massique égale à 10 mμ a une épaisseu *équivalente* voisine de 35 à 40 mμ si $v = 0{,}8$ mμ à la minute ; ou de 14 m seulement si $v = 25$ mμ à la minute. Enfin, si l'épaisseur massique e_m augmente au delà de 10 mμ l'épaisseur *équivalente* des couches formée très lentement reste d'abord stationnaire puis augmente à nouveau e se rapprochant de e_m.

Interprétation de ces résultats. — Les couches très minces ($e_m < 5$ mμ sont toujours très lacunaires et elles croissent de façon analogue, sem ble-t-il, quelle que soit leur vitesse de formation. Puis, lorsque l'épais seur massique de la couche augmente, les cristallites paraissent s développer pour les très faibles vitesses de formation, beaucoup plus e hauteur, c'est-à-dire en forme d'aiguilles perpendiculaires à la surfac du support en quartz, que parallèlement à la surface de ce support C'est ce qui peut expliquer que leur épaisseur *équivalente* croisse s rapidement. C'est ce qui se passe au début d'une chute de neige avan que celle-ci ne se « tasse ». Pour des couches formées plus rapidemen les cristallites s'aplatissent probablement davantage sous l'action d'u bombardement plus intense dû aux particules métalliques venant s condenser sur le support. Ces cristallites ont alors la forme de « grains aplatis, et par suite les couches sont moins lacunaires. Ensuite, lorsqu l'épaisseur massique augmente, les cristallites des couches formées le tement ne peuvent plus se développer en hauteur par suite de leu instabilité et il semble se produire un certain nivellement. L'épaisseu *équivalente* reste alors sensiblement stationnaire. Si l'épaisseur mass que augmente encore, les cristallites ne peuvent plus que croître e s'aplatissant sur cette assise bosselée. Les grains en forme d'aiguill plus ou moins fines, perpendiculaires au plan du support, ne peuven vraisemblablement subsister que sur la couche superficielle et il e impossible de déceler leur présence par la méthode utilisée ici.

C'est exactement ce qu'ont trouvé Sennett et Scott (35) par photogr phie au microscope électronique, à savoir :

1° les couches sont d'autant plus lacunaires que la vitesse de form tion est plus faible ;

2° les cristallites des couches formées lentement tendent à croîtr plus que tous les autres, dans une direction perpendiculaire au suppo de la couche.

Il est très intéressant de vérifier et même de compléter, par d mesures et des calculs, les observations faites au microscope électr nique. Cette vérification est une nouvelle preuve des possibilités de méthode de Malé et laisse bien augurer de la précision des mesur présentées ici.

J'avais d'abord pensé à vérifier par la théorie de David les résultats précédents relatifs à la forme des cristallites. J'aurais dû trouver alors, pour des couches formées à la vitesse de 0,8 mμ à la minute et pour une épaisseur massique voisine de 7 à 8 mμ, une grande proportion de cristallites en forme d'aiguilles. Malheureusement, des mesures dans l'infrarouge, que je n'ai pas pu effectuer, seraient indispensables. De plus, la méthode de David ne peut s'appliquer que pour des couches très minces d'épaisseurs inférieures à 4 ou 5 mμ ; or, les épaisseurs qui sont ici intéressantes, sont de l'ordre de 8 à 10 mμ.

9° **Importance de la vitesse de formation des couches sur leurs propriétés optiques en fonction de la longueur d'onde utilisée.** — J'ai étudié les propriétés de couches d'or d'épaisseurs massiques égales à 2, 10 ou 60 mμ. Pour les facteurs T, R′ et A′ (par exemple R′ fig. 35) l'influence de la vitesse de formation, sur une couche de 60 mμ d'épaisseur, est plus grande pour les radiations du spectre visible que pour celles du spectre ultraviolet. Par contre, pour cette même couche, les variations de R et de A en fonction de la vitesse de formation sont sensiblement les mêmes, quelle que soit la région spectrale utilisée (25).

On peut faire sur les courbes correspondantes les remarques déjà signalées aux paragraphes 1, 2, 3, 4, précédents. Par exemple, pour des couches de 10 mμ d'épaisseur, ce sont les couches formées le plus lentement qui réfléchissent le plus, tandis que pour une épaisseur de 60 mμ ce sont, au contraire, celles qui réfléchissent le moins.

La relation de Wolter ($nA - A' \simeq 0$) elle-même subit l'influence de

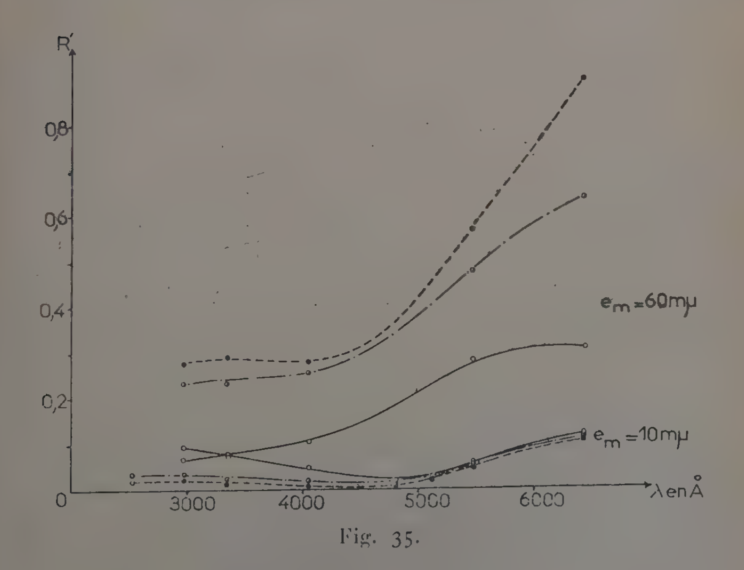


Fig. 35.

la vitesse de formation des couches. Dans le spectre visible, pour des couches d'or formées à la vitesse de 0,8 mμ à la minute, cette relation n'est vérifiée que pour des couches d'épaisseurs inférieures à 5 ou 6 mμ. Par contre, pour des vitesses de 3 ou de 25 mμ à la minute, cette relation est vérifiée dans le spectre visible pour des couches d'épaisseurs plus grandes.

Remarques. — L'influence de la vitesse de formation sur les propriétés optiques d'une couche mince est donc très grande. En particulier, pour $\lambda = 6\,438$ Å et une couche d'or de 60 mμ d'épaisseur T passe de 0,01 à 0,07 ; R de 0,60 à 0,85 ; R′ de 0,31 à 0,90 ; A de 0,3 à 0,07 et A′ de 0,67 à 0,02 lorsque la vitesse de formation de cette couche passe de 0,8 à 25 mμ à la minute. Cependant il faut tenir compte du fait que j'ai négligé la lumière diffusée par ces couches. De plus pour les très faibles vitesses de formation, les couches minces sont très lacunaires ce qui favorise davantage encore une éventuelle action chimique ou mécanique de l'air.

B. — Couches minces d'argent.

J'ai effectué sur des couches d'argent des mesures analogues à celles rapportées ci-dessus pour l'or. J'ai pu mesurer les valeurs de T, R et R dans l'infrarouge grâce à l'emploi d'un spectrophotomètre enregistreur Lérès ; ces mesures sont un peu moins précises que celles obtenues dans le spectre visible ou l'ultraviolet mais elles donnent un bon aperçu des phénomènes. Cette étude a été faite sur deux séries de couches minces d'argent, formées respectivement aux vitesses de 0,5 mμ e 50 mμ à la minute, et pour huit radiations de longueurs d'onde comprises entre 2 536 Å et 15 000 Å. La pression, lors de la vaporisation, étai de l'ordre de 10^{-5} mm de mercure et la distance creuset-support de couches de 20 cm environ.

1) **Résultats relatifs aux facteurs T, R et R′.** — a) *Facteurs d transmission T* (fig. 36 et 37). Dans les spectres visible et ultraviole les couches d'épaisseurs supérieures à 10 mμ, formées à la vitesse d 50 mμ à la minute, ont un facteur de transmission plus élevé que celle formées à la vitesse de 0,5 mμ à la minute. Ces résultats sont comparables à ceux rapportés pour l'or. Pour des épaisseurs inférieures 10 mμ on obtient parfois le résultat inverse, ce qui ne se produisait jamai pour l'or. Enfin, pour les deux métaux, le maximum relatif de T, lors qu'il existe (c'est-à-dire ici pour des épaisseurs comprises entre 10 e 20 mμ), est d'autant plus prononcé que les couches sont formées à plu grande vitesse. Ce maximum peut être très important puisque, pou $\lambda = 6\,438$ Å et $v = 50$ mμ à la minute, une couche d'argent de 20 m d'épaisseur a un facteur de transmission (T = 0,60) une fois et demi plus grand que celui d'une couche de 10 mμ d'épaisseur (T = 0,40

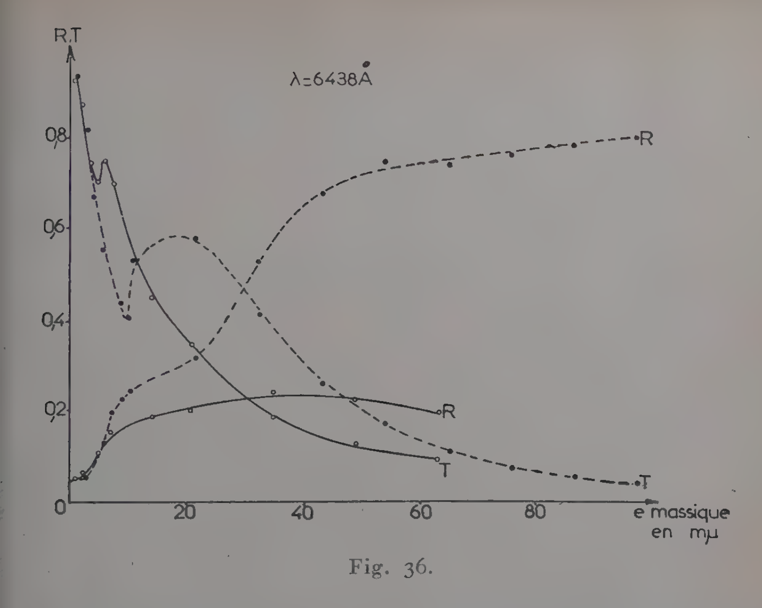


Fig. 36.

Dans l'infrarouge (tableau VI), où les mesures n'ont été effectuées que sur des couches d'argent, ce sont, pour les fortes épaisseurs, les couches formées lentement qui ont le plus fort facteur de transmission. Cet écart est plus grand encore pour $\lambda = 1,5\ \mu$ que pour $\lambda = 1\ \mu$.

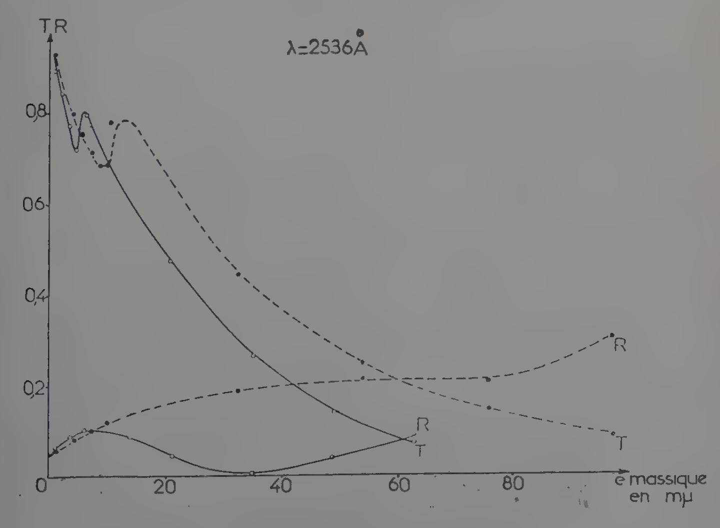


Fig. 37.

Tableau VI

1° Couches d'argent formées à la vitesse de 0,5 mμ à la minute

e_m (en mμ)	λ = 1 μ			λ = 1,5 μ		
	T	R	R′	T	R	R′
1,2		0,047	0,046	0,934	0,045	0,044
3,7	0,933	0,055	0,048		0,048	0,046
6,1	0,851	0,047	0,054		0,047	0,049
7		0,069	0,062		0,053	0,052
21	0,323	0,275	0,142	0,383	0,255	0,104
34,9	0,251	0,321	0,325	0,355	0,281	0,215
48,9	0,232	0,342	0,411	0,325	0,289	0,313
62,9	0,201	0,362	0,362	0,309	0,318	0,393

2° Couches d'argent formées à la vitesse de 50 mμ à la minute

e_m (en mμ)	λ = 1 μ			λ = 1,5 μ		
	T	R	R′	T	R	R′
1,5	0,937	0,046				
4,4	0,877	0,061		0,936	0,047	0,045
7,4	0,641	0,142	0,031	0,811	0,093	0,042
10,3	0,460	0,200	0,042	0,578		0,038
10,8				0,653	0,133	0,016
32,4	0,196	0,765	0,709	0,096	0,863	0,867
54,1	0,079	0,845	0,835	0,038	0,920	
75,7	0,061	0,783	0,644	0,028	0,914	0,893
97,3	0,075	0,792	0,601	0,041	0,914	0,795

b) *Facteur de réflexion côté air R.* — Comme pour l'or, les cou ches d'argent épaisses formées à la vitesse de 50 mμ à la minuteréflé chissent plus que celles formées à la vitesse de 0,5 mμ à la minute Pour les couches de faible épaisseur c'est parfois l'inverse qui se pro duit, comme pour l'or, mais les résultats sont moins nets dans le cas d l'argent, et très souvent les valeurs de R sont alors les mêmes pour le deux vitesses de formation étudiées.

Une remarque importante est à faire pour les couches formées à l vitesse de 0,5 mμ à la minute et les trois plus courtes longueurs d'ond utilisées ici : le facteur de réflexion côté air R peut s'annuler (fig. 37 pour des couches relativement épaisses (35 mμ pour λ = 3 261 Å o

Note : L'auteur tient à la disposition des lecteurs qui voudraient en prendr connaissance les tableaux numériques des résultats expérimentaux.

λ = 2 536 Å et 48 à 50 mμ pour λ = 2 967 Å). On a là de véritables couches antireflets pour ces radiations. Les courbes relatives à la variation de R en fonction de l'épaisseur, présentent alors, pour λ = 3 261 Å en particulier, un début d'oscillation tout comme s'il s'agissait de couches transparentes.

c) *Facteurs de réflexion côté support R'* (fig. 38 et 39). — Les mêmes observations que pour l'or sont encore valables. Seule la radia-

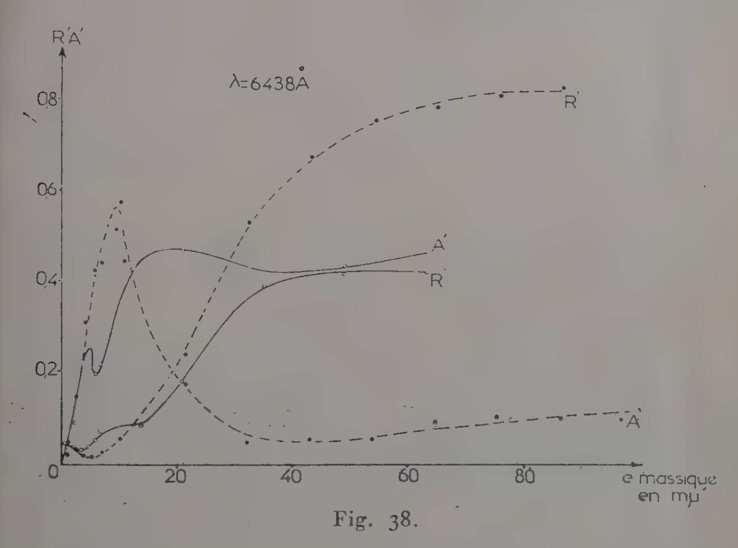


Fig. 38.

tion de longueur d'onde 4 046 Å donne un facteur de réflexion R' qui est pratiquement toujours, même pour les faibles épaisseurs, plus élevé pour $v = 50$ mμ à la minute que pour $v = 0,5$ mμ à la minute.

Le minimum de R' n'apparaît pas dans l'infrarouge pour $v = 0,5$ mμ à la minute, R' reste alors constamment supérieur au facteur de réflexion du support nu. Ce minimum réapparaît pour cette vitesse de formation et pour toutes les radiations du spectre visible et de l'ultraviolet. Un deuxième minimum (fig. 39) de R' apparaît pour les couches formées à vitesse lente et pour les deux radiations de longueurs d'onde 2 967 Å et 2 536 Å. Ce deuxième minimum tend vers 0 pour λ = 2 967 Å. Il se produit pour des épaisseurs d'argent de 55 à 65 mμ.

2) **Résultats relatifs aux facteurs d'absorption A et A'** (fig. 38, 39 et 40). — Pour des couches d'argent d'épaisseurs supérieures à une dizaine de millimicrons on obtient des résultats analogues à ceux trouvés pour l'or : les couches formées à la vitesse de 0,5 mμ à la minute absorbent beaucoup plus la lumière que celles formées plus rapidement. Pour des couches d'argent d'épaisseurs inférieures à 10 mμ c'est souvent l'inverse

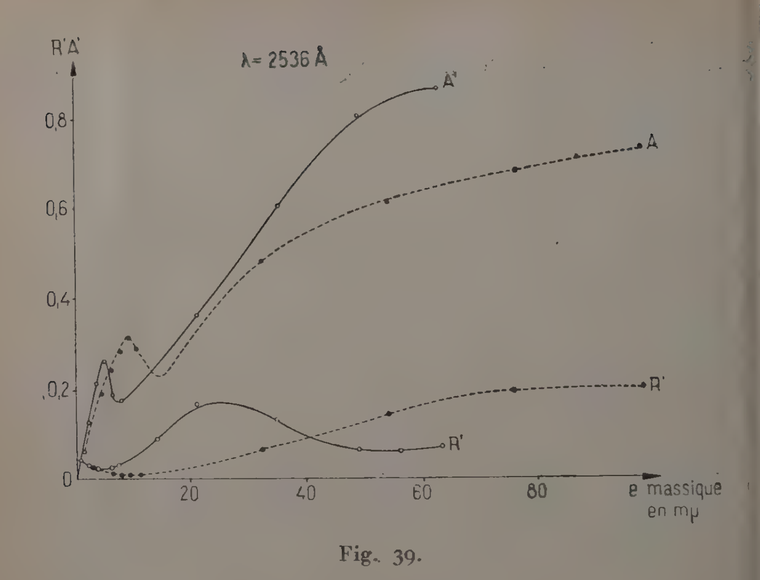


Fig. 39.

qui se produit, contrairement à ce que j'ai trouvé pour l'or. Pour un radiation quelconque et une couche d'argent d'épaisseur donnée, A vari plus que A′ lorsque v passe de 0,5 à 50 mμ à la minute. C'était l'invers qui se produisait pour l'or.

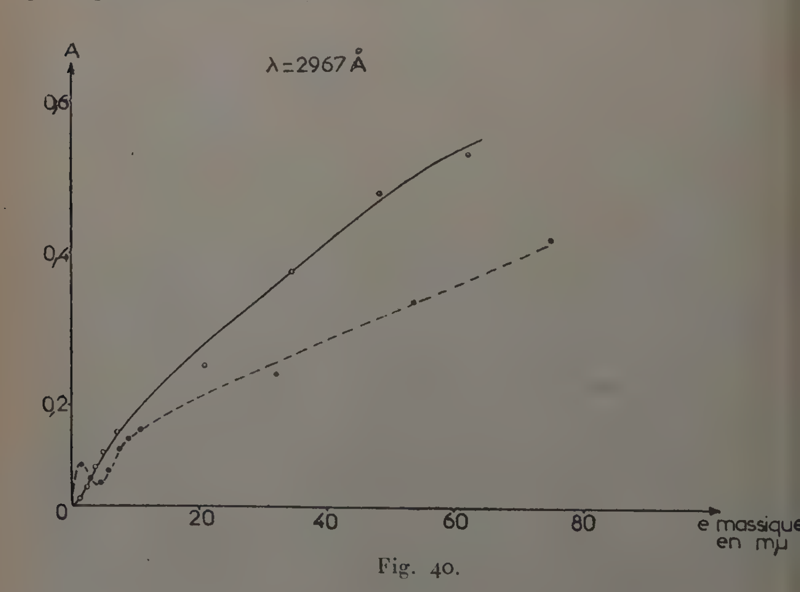


Fig. 40.

3) **Remarques.** — Les résultats précédents confirment dans l'ensemble ceux obtenus pour les couches d'or. Cependant, pour les couches très minces d'argent, ce ne sont pas toujours celles qui sont formées le plus rapidement qui ont les plus grands facteurs de transmission et les plus petits facteurs de réflexion. Pour l'or aucune exception n'avait été observée. Il faut alors remarquer que ces couches très minces sont aussi les plus lacunaires et les plus fragiles, et que l'argent est beaucoup plus vulnérable que l'or à toute action chimique de l'air ; or, les mesures durent plusieurs jours. De plus, l'action chimique de l'air et l'évolution des couches d'argent sont sans doute plus ou moins grandes suivant la vitesse de formation des couches. C'est pourquoi j'ai surtout étudié en détail l'or, métal moins vulnérable que l'argent. J. P. David a effectué des mesures analogues mais sous vide et uniquement dans le spectre visible (5).

IV. — Étude comparative sous vide, puis à l'air, des propriétés optiques de couches minces d'or. Vieillissement des couches. Remarques sur l'influence de la distance creuset-support des couches.

J'ai encore utilisé l'or pour cette étude, de façon à limiter le plus possible le nombre des facteurs pouvant modifier les propriétés optiques des couches lorsqu'on les étudie successivement sous vide (dès la fin de la vaporisation) puis à l'air.

Les couches dont il est question dans ce chapitre ont été préparées et étudiées sous vide, à l'aide de l'appareillage décrit dans la troisième partie de ce travail, chapitre II.

Ces mesures sont plus longues à effectuer sous vide qu'à l'air, aussi peut-on craindre davantage une évolution des couches entre le début et la fin des mesures, par suite d'une cristallisation plus ou moins marquée du métal (20) (21). Si une évolution continue existait elle rendrait impossible toute étude d'ensemble des propriétés optiques d'une couche sous vide. Dans une première série d'expériences je n'ai donc utilisé qu'une seule radiation de longueur d'onde 4 800 Å, pour suivre éventuellement une évolution rapide des couches.

1) **Évolution et vieillissement des couches minces d'or.** — J'ai préparé une couche d'or d'épaisseur égale à 11,7 mμ sous un vide de de 8.10^{-5} mm de mercure et avec une vitesse de formation de 26 mμ à la minute. J'ai mesuré, toujours sous le même vide, le facteur de transmission T en un même point de cette couche, de 5 minutes en 5 minutes environ, pour la radiation de longueur d'onde 4 800 Å. La première mesure a été faite 7 minutes après le début de la projection et la der-

nière 43 minutes après. Durant cet intervalle de temps, le facteur de transmission T a été trouvé rigoureusement constant et égal à 0,518.

Une autre mesure, effectuée toujours sous le même vide, mais 5 heures après, a donné exactement la même valeur. J'ai alors effectué plusieurs séries de mesures de T, R et R′ échelonnées dans le temps e sous diverses pressions ; le tableau VII résume les résultats obtenus.

Ces résultats montrent que, pour cette radiation, le facteur de transmission T reste rigoureusement constant durant 5 heures lorsqu'on maintient la couche sous vide. De plus, les mesures effectuées une quinzaine de jours après, successivement sous vide, puis à la pression atmosphérique, donnent sensiblement les mêmes résultats. Ces observation

TABLEAU VII

Temps écoulé depuis le début de la vaporisation	T	R	R′	Pression en mm de mercure
7 minutes.	0,518			8×10^{-5}
De 5 en 5 minutes jusqu'à 43 minutes	0,518			
5 heures	0,518	0,180	0,032	8×10^{-5}
15 jours	0,514	0,187	0,031	Sous pression atmosphérique depuis 12 jours
	0,519	0,187	0,031	10^{-3}
	0,518	0,187	0,031	Pression atmosphérique

semblent donc montrer que, pour la radiation utilisée, l'évolution et l vieillissement de cette couche d'or sont négligeables aussi bien à l'ai que sous vide (du moins après les 7 premières minutes suivant l condensation du métal).

Pour l'argent certains auteurs (22) ont mis en évidence une évolutio de la couche sous vide, suivie d'une évolution plus importante de l couche lorsqu'on l'expose à l'air. Ces auteurs pensent que cette deuxièm évolution est due en partie à une action chimique de l'air, action d'autan plus importante que la couche est plus mince donc plus lacunaire (l surface de contact du métal avec l'air est alors d'autant plus grande) On peut remarquer que, pour des couches très minces d'épaisseur comprises entre 5 et 10 mμ formées très lentement, les cristallites e forme d'aiguilles perpendiculaires au plan du support sont très nom breux, ce qui augmente la surface de contact du métal avec l'air et favo rise une évolution encore plus rapide de la couche métallique.

Dans le cas de l'or et pour la radiation considérée cette évolutio n'existant apparemment pas, j'ai pu effectuer l'étude ci-après.

TABLEAU VIII

e_m (en mμ)	e_e (en mμ)	Sous vide						
		q	T	R	R′	$\Delta r'$	ν	κ
0,5	12,5	0,04	0,875	0,061	0,029	— 0,047	1,20	0,25
3,2	19,2	0,17	0,778	0,085	0,009	— 0,085	1,25	0,50
4,7	28,4	0,17	0,434	0,204	0,061	+ 0,377	1,25	1,20
14,2	42	0,34	0,283	0,265	0,118	+ 0,361	1,20	1,25
23,7	57,5	0,41	0,182	0,296	0,181	+ 0,365	1,15	1,30
36,3	87	0,42	0,105	0,260	0,219	+ 0,381	0,95	1,10
54,5	108	0,51	0,052	0,255	0,236	+ 0,365	1	1,20
e_m (en mμ)	e_e (en mμ)	A l'air						
		q	T	R	R′	$\Delta r'$	ν	κ
0,5	9,6	0,05	0,879	0,061	0,034	— 0,017	1,25	0,35
3,2	18,3	0,17	0,764	0,091	0,010	— 0,048	1,15	0,55
4,7	26,4	0,18	0,453	0,204	0,050	+ 0,416	1,25	1,25
14,2	43	0,33	0,289	0,259	0,108	+ 0,406	1,25	1,20
23,7	63	0,38	0,149	0,281	0,161	+ 0,349	1,30	1,25
36,3	85	0,43	0,104	0,230	0,173	+ 0,327	1,20	1,10
54,5	100	0,55	0,052	0,208	0,165	+ 0,305	1,30	1,15

2. **Action mécanique de l'air sur des couches d'or en fonction de leur épaisseur.** — J'ai mesuré les divers facteurs T, R, R′ et la variation de phase $\Delta r'$ de couches minces d'or, d'épaisseurs inférieures à 55 mμ, successivement sous le vide même sous lequel elles ont été préparées puis une vingtaine d'heures après les avoir exposées à l'air. J'ai comparé les résultats obtenus. Ces couches ont été préparées et étudiées sous une pression de 8×10^{-5} mm de mercure environ ; leur vitesse moyenne de préparation était de 2,5 mμ à la minute ; la distance du creuset au support des couches était toujours de 30 cm avec l'appareillage utilisé ici. Le tableau VIII indique les résultats obtenus pour la radiation de longueur d'onde 4 800 Å.

Nota : Dans tout ce qui suit, les courbes en pointillé sont relatives aux mesures faites sous vide et les courbes en trait plein sont relatives aux mesures faites à l'air.

Le facteur de transmission T d'une couche d'or d'épaisseur inférieure à 55 mμ est sensiblement le même lorsqu'on le mesure sous vide ou à l'air.

Les facteurs de réflexion R et R′ (fig. 41) des couches d'épaisseurs inférieures à une dizaine de millimicrons ne varient pas davantage lorsqu'on expose le métal à l'air. Par contre, pour des épaisseurs supérieures, les facteurs de réflexion d'une couche donnée diminuent lorsqu'on la met au contact de l'air.

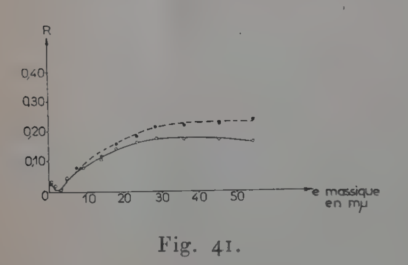


Fig. 41.

M. Perrot et J. Tortosa (19) (36) trouvent des résultats analogues mais valables pour toutes les épaisseurs, en étudiant des couches d'argent ou de gallium. Cette diminution des facteurs de réflexion est ici d'autant plus importante que l'épaisseur d'or est plus grande. Ces résultats ne contredisent pas ceux du paragraphe précédent qui étaient précisément obtenus pour la même radiation et pour une faible épaisseur : 11,7 mµ.

Les mêmes observations peuvent être faites à propos des variations de phase $\Delta r'$ (fig. 42). Aucun saut de phase n'a pu être mis en évidence pour cette radiation, que la couche soit ou non exposée à l'air.

L'indice d'extinction $\varkappa$ de ces couches paraît être le même qu'elles soient sous vide ou à l'air. Par contre l'indice de réfraction ν (fig. 43) est sensiblement plus petit lorsque la couche est étudiée sous vide, du moins pour des épaisseurs supérieures à une dizaine de millimicrons.

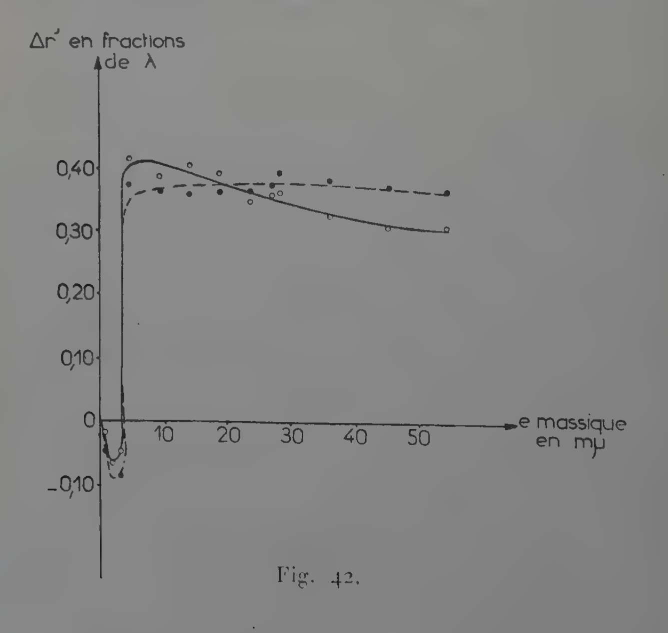


Fig. 42.

Là encore les écarts entre les deux séries de mesures augmentent avec l'épaisseur des couches.

Les courbes de la figure 44 montrent, pour la radiation de longueur d'onde 4 358 Å, la variation de Δr en fonction de l'épaisseur de couches d'or étudiées sous vide puis à l'air. Ces résultats ont nécessité le réglage sous vide d'un étalon de Perot-Fabry à l'aide de l'appareillage décrit précédemment. Les couches utilisées spécialement pour cette étude ont été formées à la vitesse de 0,5 mμ à la minute et sous un vide de 9.10^{-5} mm de mercure. Δr est encore une avance pour une épaisseur d'or de 25 mμ à cause de la très faible vitesse de formation utilisée ici.

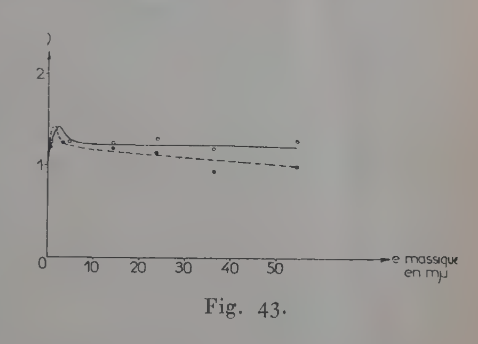


Fig. 43.

3° **Étude de l'action mécanique de l'air sur une couche mince d'or, suivant la longueur d'onde utilisée.** — Dans une deuxième série d'expériences, j'ai montré que l'action de l'air sur les propriétés optiques d'une couche d'or était plus ou moins apparente suivant la longueur d'onde de la radiation utilisée. J'ai étudié pour cela, au moyen de plusieurs radiations, les propriétés optiques de deux couches d'or préparées simultanément sur le même support en quartz, donc dans les mêmes conditions. L'une de ces couches avait une épaisseur de 8,1 mμ, l'autre une épaisseur de 45 mμ. Leur vitesse de formation était dans les deux cas de 3 mμ à la minute. Toutes les autres conditions de formation étaient analogues à celles indiquées pour la couche précédente. Toutes les mesures sous vide ont été faites dans la journée, les mesures à l'air ont été faites 72 heures après.

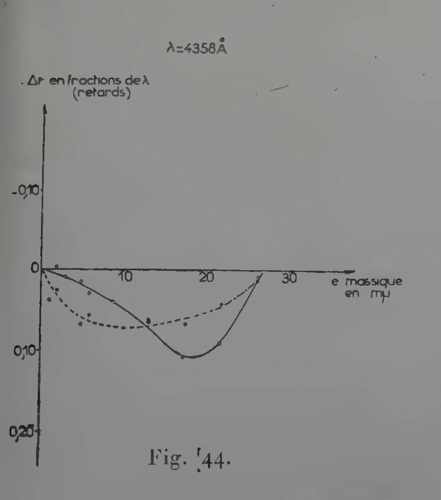


Fig. 44.

Les résultats confirment ceux trouvés aux paragraphes 1 et 2 pour la radiation de longueur d'onde 4 800 Å. On constate de plus, avec les conditions de formation exposées, que :

1° le facteur de transmission d'une couche d'or de 45 mμ d'épaisseur est pratiquement le

même qu'on le mesure sous vide ou à l'air et cela pour toutes les radiations utilisées. Pour une couche moins épaisse (8 mμ), le facteur de transmission est, pour une radiation donnée, plus élevé lorsqu'on étudie la couche à l'air que lorsqu'elle est sous vide, sauf au voisinage de $\lambda = 4\,800$ Å où les deux valeurs sont les mêmes (fig. 45 *a*);

2° le facteur de réflexion côté air R est, pour la couche la plus mince (fig. 45 *a*) et pour une radiation donnée, plus élevé lorsqu'on le mesure sous vide qu'à l'air sauf encore au voisinage de la radiation $\lambda = 4\,8{\cdot}0$ Å où les deux valeurs sont les mêmes. Pour la couche la plus épaisse (fig. 45 *b*) ce sont tantôt les mesures effectuées sous vide, tantôt

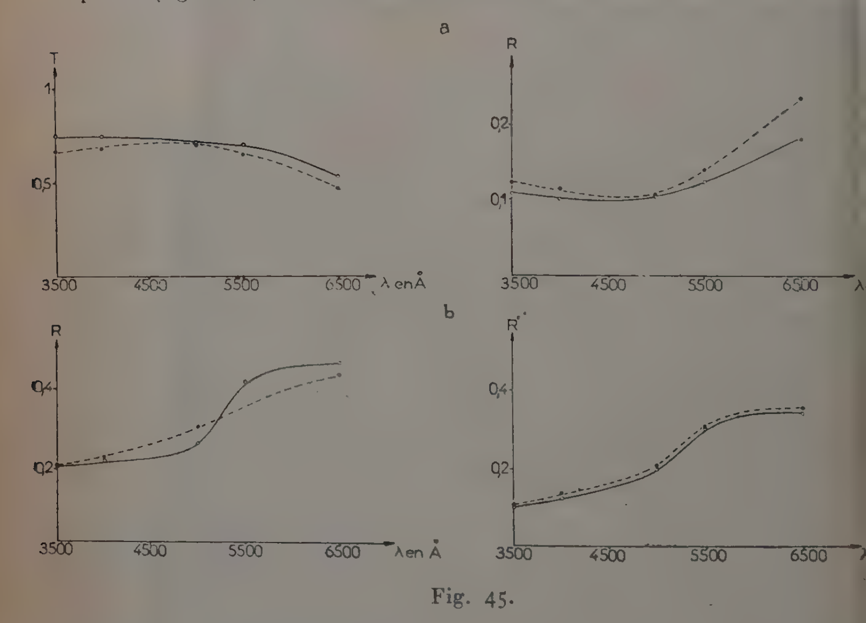


Fig. 45.

celles effectuées à l'air qui donnent les plus fortes valeurs de R suivant la radiation utilisée ;

3° le facteur de réflexion côté support R′ est le même pour la couche la plus mince qu'on le mesure sous vide ou à l'air, quelle que soit la radiation utilisée. Pour une couche plus épaisse, ce sont les mesures sous vide qui permettent d'obtenir les plus grandes valeurs de R (fig. 45 *b*).

4° **Interprétation des résultats.** — Je trouve par la méthode de Malé, à la précision des mesures près, la même épaisseur équivalente et le même coefficient de remplissage pour une couche d'or étudiée sous vide ou à l'air. Il semble donc logique de conclure que l'action méca

nique de l'air sur ces couches n'est pas due à une simple compression du métal s'effectuant sur toute l'épaisseur de la couche. Elle serait due plutôt à une modification de la structure interne des couches, ou de leur état de surface. Elle peut s'expliquer par la création de couches superficielles de structures et de coefficients de remplissage différents de ceux de la couche elle-même. P. Bousquet (3) a été aussi amené à envisager l'existence de telles couches. Il laisse lui aussi entendre que leur présence pourrait être due à l'action mécanique de l'air.

5° **Remarque : influence de la distance séparant le creuset du support des couches.** — On peut se demander aussi si deux couches de même épaisseur, préparées dans les mêmes conditions de vide mais à des distances différentes du creuset, ont des propriétés optiques différentes.

Aussi, durant une vaporisation, j'ai projeté simultanément l'or sur deux supports en quartz situés à des distances différentes du creuset ; ces supports restant quand même tous les deux voisins de la verticale issue du centre du creuset.

L'un de ces supports, situé à 30 cm du creuset, a reçu ainsi une couche d'or (A) de 28,4 mμ d'épaisseur massique ; l'autre, situé à une distance de 15 cm du même creuset, s'est recouvert durant le même temps d'une couche (B) de 47,5 mμ d'épaisseur.

Le temps de vaporisation est le même pour les deux couches. La vitesse de formation de ces couches ne dépend plus ici, contrairement à ce qu'on avait au chapitre III, que du nombre de particules se condensant par unité de surface et de temps, sur des supports placés à différentes « altitudes » par rapport au creuset.

J'ai effectué sur les deux couches préparées simultanément, puis exposées à l'air, les mesures de T, R et R′ (tableau IX).

TABLEAU IX

Distance creuset-support	e_m (en mμ)	T	R	R′
Couche A : 30 cm	28,4	0,141	0,280	0,177
Couche B : 15 cm	47,5	0,067	0,700	0,195
Couche A_1 : 30 cm	47,5	0,062	0,215	0,170

Les courbes du paragraphe 2 permettent, par simple lecture, de connaître les facteurs T, R et R′ d'une couche A_1 de même épaisseur que la couche B et préparée dans des conditions analogues mais à 30 cm du creuset. Seule la durée de la vaporisation est augmentée pour obtenir une couche A_1 plus épaisse que la couche A. Les vitesses de

formation des couches A_1 et B ne diffèrent que parce que le nombre de particules arrivant par unité de surface et de temps est différent sur les deux supports.

On constate que les valeurs de T, R et R′ sont plus grandes pour la couche préparée à 15 cm du support que pour celle de même épaisseur mais préparée simultanément à 30 cm du support. Donc les valeurs de T, R et R′ sont d'autant plus grandes pour une couche donnée, que le nombre de particules se condensant sur la lame par unité de temps et par unité de surface est plus grand. J'ai été amené au chapitre III à des conclusions analogues en faisant varier non seulement le nombre de particules se condensant sur l'unité de surface du support et par unité de temps mais encore leur vitesse. Il semble donc que la remarque faite par Levinstein (13) se confirme : la vitesse d'émission des particules n'a pratiquement pas d'influence sur la structure des couches.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Je me suis proposé dans le présent travail d'étudier, en incidence normale, les propriétés optiques de couches minces d'or et d'argent exposées à l'air. J'en ai déduit de façon systématique les constantes optiques de telles couches préparées dans des conditions précises. J'ai effectué les mesures dans les spectres visible, ultraviolet et parfois aussi infrarouge.

Cette étude m'a montré que ces propriétés optiques pouvaient beaucoup varier suivant les conditions de formation des couches. J'ai essayé de prévoir le sens de ces variations lorsqu'on modifie certaines de ces conditions. J'ai pu utiliser et interpréter quelques-uns de ces résultats pour avoir une idée sur la structure de certaines couches absorbantes.

Dans la première partie de ce travail, je rappelle une théorie due à E. David qui permet d'étudier directement, et de façon approchée, les propriétés optiques d'une couche métallique très mince à partir de sa structure granulaire.

Dans la deuxième partie, j'indique le principe des mesures effectuées et celui de la détermination des constantes optiques.

Dans la troisième partie, je décris les appareils utilisés. J'ai, en particulier, réalisé un appareillage permettant d'étudier de façon très précise les diverses propriétés optiques d'une couche mince sous vide immédiatement après sa formation. Cet appareillage permet l'assemblage et le réglage sous vide d'un étalon de Perot-Fabry. Il peut donc servir à mesurer la variation de phase d'une onde lumineuse lorsqu'elle se réfléchit de l'atmosphère raréfiée sur le métal, ce qui n'avait jamais été fait à ma connaissance.

Dans la quatrième partie, je présente les résultats obtenus. J'étudi

d'abord de façon systématique les propriétés optiques de couches minces d'or et d'argent préparées dans des conditions de formation bien précisées et faciles à reproduire. Les résultats de ces mesures m'ont permis de déterminer simultanément, par la méthode de Malé, les constantes optiques et l'épaisseur *équivalente* de ces couches. J'ai pu ainsi dresser un véritable tableau des constantes optiques de ces métaux en couches minces d'épaisseurs inférieures à 100 mμ et pour de nombreuses radiations des spectres visible et ultraviolet. En raison du grand nombre de mesures effectuées j'ai pu étudier, pour plusieurs épaisseurs de ces métaux, la variation de ces propriétés optiques en fonction de la longueur d'onde utilisée. Ces mesures sont particulièrement intéressantes au voisinage de la bande de transparence de l'argent : 3 100 à 3 200 Å. Elles montrent que les brusques variations des propriétés optiques de l'argent dans cette région spectrale traduisent de non moins brusques variations de ses constantes optiques. Les propriétés d'un support transparent argenté se rapprochent alors beaucoup de celles du support nu.

J'ai vérifié la théorie de David sur des couches très minces d'argent d'épaisseurs inférieures à 5 mμ. J'ai pu en déduire quelques indications sur leur structure lacunaire et déterminer dans quelle mesure cette théorie pouvait rendre compte de la notion de coefficient de remplissage.

J'ai pu à nouveau vérifier l'existence, tantôt dans le spectre visible, tantôt dans le spectre ultraviolet, du brusque saut de phase de 2π d'une onde lumineuse lorsqu'elle se réfléchit dans le support transparent sur le métal. J'ai pu constater expérimentalement, au cours de l'ensemble des nombreuses mesures effectuées, que ce saut de phase se produit ici chaque fois que l'indice de réfraction de la couche métallique d'abord supérieur devient égal puis inférieur à celui du support.

On sait que l'ensemble des propriétés optiques d'une couche mince dépend essentiellement de sa structure et par là même des conditions dans lesquelles elle a été préparée. J'ai donc essayé de préparer et d'étudier les couches métalliques en faisant varier un seul des facteurs définissant ces conditions de préparation. J'ai choisi principalement comme variable un facteur pouvant être modifié dans de grandes proportions et dont l'importance est apparue essentielle pour les propriétés optiques des couches minces : leur vitesse de formation. J'ai étudié particulièrement l'or, métal très peu sensible à l'action chimique de l'air. J'ai fait aussi une étude moins détaillée sur l'argent, métal plus facilement altérable mais dont l'importance est très grande pour les applications. J'ai montré, en particulier, que pour des couches épaisses d'or, le facteur de transmission T, les facteurs de réflexion côté air R et côté support R′, sont toujours d'autant plus élevés que la couche métallique a été préparée à plus grande vitesse. La couche

absorbe beaucoup plus la lumière (côté air ou côté support) lorsque l vitesse de formation est lente que lorsqu'elle est rapide.

Du point de vue des variations de phase, l'influence de la vitesse d formation a aussi une grande importance : l'existence même du saut d phase de 2π y est liée. La variation de phase d'une onde lumineus lorsqu'elle se réfléchit dans l'air sur le métal (Δr) est un retard qui es d'autant plus important que la vitesse de formation de la couche es plus grande.

J'ai étudié, pour différentes vitesses de formation, la variation de constantes optiques de couches d'or en fonction de leur épaisseur. Cett étude m'a permis de suivre l'évolution de la structure d'une couch préparée très lentement, au fur et à mesure de sa constitution. J trouve en particulier que lorsque l'épaisseur de cette couche augment de 4 à 12 mμ, les microcristallites qui la constituent se développen beaucoup plus « en hauteur », dans une direction perpendiculaire a support que dans le plan de celui-ci. L'épaisseur *équivalente* de l couche augmente alors anormalement vite. Elle tend ensuite à s stabiliser un moment lorsque les cristallites recommencent à se déve lopper surtout dans une direction parallèle au plan du support, pui elle augmente à nouveau en se rapprochant constamment et lentemen de l'épaisseur massique. Je trouve par ailleurs que l'indice de réfractio d'une couche d'or est d'autant plus grand que sa vitesse de formatio est plus petite. L'indice d'extinction suit généralement une progressio inverse.

Les résultats obtenus avec l'argent confirment, dans leur ensembl les conclusions ci-dessus. J'ai mesuré les facteurs de réflexion et d transmission de couches minces d'argent dans le domaine de l'infra rouge pour $\lambda = 1\ \mu$ et $\lambda = 1{,}5\ \mu$. J'ai montré expérimentalemen l'existence d'un minimum, parfois pratiquement nul, du facteur d réflexion côté air R analogue à celui trouvé par P. Rouard pour l facteur de réflexion côté support R'. De tels minimums peuvent, on l sait, se produire lorsque l'indice d'extinction devient très petit. C minimum n'a lieu ici que pour des couches de 30 à 50 mμ d'épaisseu formées très lentement (à la vitesse de 0,5 mμ à la minute par exem ple). Je ne l'ai trouvé, d'autre part, que pour des radiations de longueu d'onde comprises entre 2 536 Å et 3 261 Å. Les courbes montrant le variations des facteurs de réflexion R et R' en fonction de l'épaisseu de telles couches paraissent présenter alors des oscillations tout comm s'il s'agissait de couches transparentes. Pour ces longueurs d'ond parfois très éloignées (2 536 Å par exemple) de celles correspondant la bande de transparence de l'argent, l'indice d'extinction de tell couches doit être assez faible.

J'ai étudié l'action mécanique de l'air sur des couches minces d'u métal difficilement altérable par voie chimique : l'or. J'ai mesur pour la radiation de longueur d'onde 4 800 Å, les propriétés optiques c

couches d'or d'abord sous le vide même sous lequel elles ont été préparées puis à l'air. J'ai trouvé que pour une couche d'or d'épaisseur supérieure à une dizaine de millimicrons, les facteurs de réflexion de transmission et la variation de phase à la réflexion dans le support sur le métal diminuent lorsqu'on expose la couche à l'air. L'indice d'extinction $\varkappa$ de ces couches ne paraît pas varier tandis que leur indice de réfraction ν est sensiblement plus petit lorsque la couche est étudiée sous vide que lorsqu'elle est étudiée à l'air. Pour des épaisseurs inférieures à 10 mμ aucune variation sensible n'est trouvée du moins avec les procédés d'investigation utilisés ici, bien que ces couches semblent être *a priori* les plus vulnérables. Il faudrait peut-être conclure à une modification, sous la seule pression de l'air, de l'état de surface de la couche, c'est-à-dire à la création d'une couche superficielle très mince ayant en particulier une densité différente de celle du reste de la couche. L'épaisseur *équivalente* totale de la couche (même épaisse) ne paraît pas en effet être affectée sensiblement par la pression atmosphérique.

J'ai étudié l'influence de l'action mécanique de l'air sur les propriétés optiques d'une couche mince en fonction de la radiation utilisée. Cette étude montre que l'effet de la pression atmosphérique sur les propriétés optiques d'une couche mince peut être différent suivant la radiation utilisée. Il n'y a pas une simple diminution de l'épaisseur de la couche, mais une variation sélective de ses constantes optiques.

Tout ce travail peut être encore considérablement développé. Il montre néanmoins toute l'importance qu'il y a à préciser scrupuleusement les conditions de formation des couches minces. Il permet, dans une certaine mesure, de se placer dans les meilleures conditions possibles pour obtenir des couches ayant sensiblement les propriétés désirées.

(Laboratoire de Physique générale
Faculté des Sciences,
Place Victor-Hugo, Marseille 3e).

BIBLIOGRAPHIE

(1) Abelès (F.). — *C. R. Acad. Sci.*, Fr., 1954, **238**, 882.
(2) Bauer (G.). — *Ann. Phys.*, 1934, **19**, 434.
(3) Bousquet (P.). — *Ann. Phys.*, Fr., 1957, **2**, 163.
(4) David (E.). — *Z. Phys.*, Deutsch., 1939, **114**, 389.
(5) David (J.-P.). — *C. R. Acad. Sci.*, Fr., 1959, **248**, 1139.
(6) Faust (R. C.). — *Philos. Mag.*, G.-B., 1950, **41**, 1298.
(7) Forsterling (K.). — *Gohrckes Handb. Phys. Optik*, I_2, 794.
(8) Heavens (O. S.) et Smith (S. D.). — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1957, **47**, 469.
(9) Ishiguro (K.). — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1950, **40**, 789.
(10) Jacquinot (P.), Brochard (J.), Giacomo (J.) et Roizen (S.). — *J. Phys. Radium*, Fr., 1951, **12**, 632.

(11) Lallemand (A.). — *J. Phys. Radium*, Fr., 1949, **10**, 235.
(12) Lenouvel (F.). — *Thèse Doct. Sci. Phys. Paris*, 1953.
(13) Levinstein (H.). — *J. appl. Phys.*, U. S. A., 1949, **20**, 306.
(14) Lissitsa (M. P.) et Cvelykh (N. G.). — *Opt. i Spektrosk. S. S. S. R.* 1957, 2674.
(15) Malé (D.). — *Ann. Phys.*, Fr., 1954, **9**, 10.
(16) Maxwell-Garnett (J. C.). — *Philos. Trans. r. Soc.*, London, Sér. A 203, 385.
(17) Meier (W.). — *Ann. Phys.*, Deutsch., 1910, **31**, 1017.
(18) Minor (R. S.). — *Ann. Phys.*, Deutsch., 1903, **10**, 582.
(19) Perrot (M.). — *J. Phys. Radium*, Fr., 1950, **11**, 395.
(20) Perrot (M.). — *C. R. Acad. Sci.*, Fr., 1947, **224**, 1629.
(21) Perrot (M.) et Arcalx (Mlle). — *C. R. Acad. Sci.*, Fr., 1949, **229**, 1139.
(22) Perrot (M.) et Tortosa (J.). — *C. R. Acad. Sci.*, Fr., 1957, **244**, 1347.
(23) Philip (R.). — *J. Phys. Radium*, Fr., 1959, **20**, 535.
(24) Philip (R.). — *In Opt. Acta*, Fr. (*sous presse*).
(25) Philip (R.). — *J. Phys. Radium*, Fr., 1959, **20**, 742.
(26) Philip (R.) et Rivoira (R.). — *J. Phys. Radium*, Fr. (*sous presse*).
(27) Philip (R.) et Trompette (J.). — *J. Phys. Radium*, Fr., 1957, **18**, 92.
(28) Rouard (P.). — *Ann. Phys.*, Fr., 1937, **7**, 291.
(29) Rouard (P.). — *Cah. Phys.*, Fr., 1941, Sér. 1, 25.
(30) Rouard (P.), Malé (D.) et Trompette (J.). — *J. Phys. Radium*, Fr., 1953, **14**, 587.
(31) Rouard (P.) et Malé (D.). — *J. Phys. Radium*, Fr., 1953, **14**, 584.
(32) Sabine (G. B.). — *Phys. Rev.*, U. S. A., 1939, **55**, 1064.
(33) Schopper (H.). — *Z. Phys.*, Deutsch., 1951, **130**, 565.
(34) Schopper (H.). — *Z. Phys.*, Deutsch., 1952, **131**, 215.
(35) Sennett (R. S.) et Scott (G. D.). — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1950, **40**, 203
(36) Tortosa (J.). — *J. Phys. Radium*, Fr., 1957, **18**, 281.
(37) Trompette (J.). — *C. R. Acad. Sci.*, Fr., 1956, **242**, 1496.
(38) Wolter (H.). — *Z. Phys.*, Deutsch., 1937, **105**, 269.

Imprimé avec les *Annales de Physique*. *Le Gérant* : G. Masson

Dépôt légal : 1960, 3e trimestre, No d'ordre 3380, Masson et Cie, éditeurs, Pari
Printed in France. Imprimerie Barnéoud S. A. (31.0566), Laval, No 4125. — 7-1960

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA CHIMISORPTION DE L'OXYGÈNE SUR L'OXYDE DE ZINC [1]

Par Jean-Marie THUILLIER

INTRODUCTION

L'adsorption des gaz sur les solides. — L'adsorption des gaz sur les solides est un phénomène connu depuis longtemps. Son intérêt théorique et l'importance de ses applications pratiques — le masque à gaz par exemple — lui ont valu de nombreuses études, dues en particulier à Langmuir.

Nous rappellerons brièvement les principales caractéristiques de l'adsorption physique qui est le cas le plus général.

A température suffisamment basse, la surface peut être entièrement couverte ; on peut même observer l'adsorption de plusieurs couches de molécules.

L'énergie d'adsorption est toujours faible.

Les phénomènes d'adsorption et de désorption sont rapides.

La limite d'adsorption dépend peu des propriétés chimiques du solide et du gaz mais plutôt de leurs propriétés physiques : constante diélectrique pour le solide, polarisabilité, moment dipolaire, température de liquéfaction pour le gaz.

Langmuir explique ces phénomènes au moyen des hypothèses suivantes :

— lorsqu'une molécule de gaz ambiant atteint la surface du solide, elle y reste liée un certain temps puis est réémise. En définissant un temps moyen de séjour et en admettant des lois d'interaction raisonnables entre molécules adsorbées, il interprète de façon convenable l'influence de la pression et de la température sur la limite d'adsorption ;

(1) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences physiques et soutenue le 20 juin 1958 devant la Commission d'examen.

— l'adsorption est due à des forces de Van der Waals donc à faible énergie : le calcul conduit effectivement à des ordres de grandeur en accord convenable avec les résultats expérimentaux. On conçoit que les propriétés chimiques n'interviennent pas directement ;

— puisqu'il n'y a pas d'énergie d'activation, l'adsorption et la désorption sont très rapides. Seul le temps nécessaire pour que les atomes à adsorber aient atteint la surface limite le phénomène. On trouve des temps de l'ordre de la seconde à la pression de 10^{-6} mm de mercure.

La chimisorption. — On a cependant observé d'autres types d'adsorption qui présentent des caractères tout à fait différents.

En particulier :

— l'énergie de liaison est beaucoup plus grande que dans l'adsorption physique ;

— les phénomènes d'adsorption et de désorption sont lents et mettent en jeu une énergie d'activation.

Il semble naturel d'attribuer ces phénomènes à une véritable liaison chimique entre le gaz adsorbé et l'adsorbant (d'où le nom de chimisorption).

Cette interprétation est parfaitement correcte dans certains cas étudiés en détail par Langmuir : par exemple l'adsorption de vapeurs de métaux alcalins, d'hydrogène, d'oxyde de carbone sur des filaments de tungstène. La surface se recouvre d'un film dont chaque atome est lié à un atome du métal, s'il n'y a pas d'empêchement stérique. La liaison est très forte et la désorption exige de hautes températures et de très bons vides.

La chimisorption sur les catalyseurs. — L'étude de la catalyse hétérogène a montré l'existence d'un type de chimisorption différent.

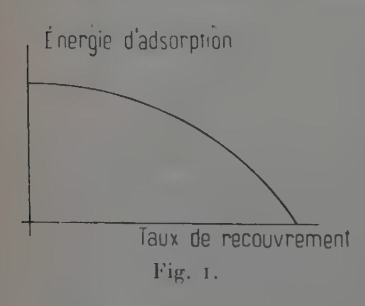


Fig. 1.

L'énergie d'adsorption reste grande mais décroît de façon régulière selon une loi d'allure parabolique avec le taux de recouvrement (fig. 1).

A l'équilibre (correspondant à l'annulation de l'énergie d'adsorption) la surface n'est que partiellement couverte (0,1 p. 100 dans certains cas).

Langmuir a tenté d'expliquer ce dernier point par la théorie des « sites » : la liaison chimique entre l'adsorbant et le gaz n'est possible qu'en certains points ou sites privilégiés. Il explique également les phénomènes d'empoisonnement des catalyseurs : certaines substances,

n occupant les sites de façon permanente ou en les détruisant, font erdre à la surface ses propriétés adsorptives.

On peut cependant faire à cette théorie certaines objections :

— la nature des sites est toujours restée mystérieuse ;

— en négligeant l'interaction entre les sites — puisqu'ils sont peu ombreux — l'énergie d'adsorption devrait dépendre peu du taux de ecouvrement.

La théorie moderne de la chimisorption. — En 1951, une théorie out à fait différente fut proposée simultanément par Aigrain et Dugas (1) et Hauffe (7), puis quelques mois plus tard par Weisz (18). Elle est basée sur la remarque suivante due à Bowden : les catalyseurs ont en général des semi-conducteurs ; selon leur type *n* ou *p*, ils adsorbent respectivement des molécules électronégatives ou électropositives.

Nous rappellerons brièvement le principe de l'explication. Une théorie lus complète sera donnée plus loin.

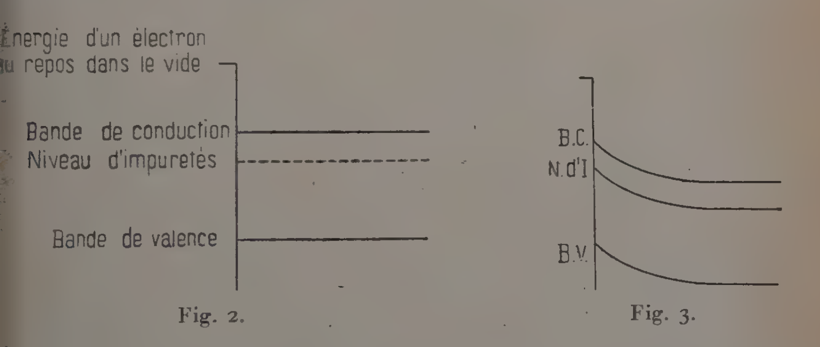


Fig. 2. Fig. 3.

Pour fixer les idées nous raisonnerons sur un semi-conducteur de ype *n* en présence de molécules électronégatives : par exemple de 'oxyde de zinc en présence d'oxygène.

Un atome d'oxygène à l'état libre est capable de capturer un élec-ron. Il est raisonnable d'admettre qu'il conserve cette propriété quand l est adsorbé physiquement à la surface de l'oxyde de zinc. D'autre art, l'oxyde de zinc est un semi-conducteur de type *n* : il contient des mpuretés (zinc en excès) qui assurent la présence d'électrons dans la ande de conduction et ceux-ci sont susceptibles d'être capturés par 'oxygène en surface (fig. 2).

On peut espérer que l'énergie de liaison est de l'ordre de grandeur le l'électroaffinité de l'atome d'oxygène libre, donc grande.

Quand un certain nombre d'atomes sont adsorbés de cette façon, une harge négative est piégée en surface. Le cristal contient une charge

positive égale qui, par interaction électrostatique, est localisée près d
la surface.

Il y a dans cette région moins d'électrons libres et plus d'impureté ionisées qu'à l'équilibre. Ceci est réalisé si les niveaux d'énergie cor respondants sont relevés par rapport au niveau de Fermi (fig. 3).

Il apparaît une barrière en surface (barrière de Schottky ou couch d'arrêt).

Le niveau d'énergie des électrons piégés est également relevé e l'énergie d'adsorption diminue. Nous montrerons plus loin qu'avec de ordres de grandeur raisonnables cette énergie s'annule pour de faible recouvrements de la surface.

Il est clair dans cette théorie que les semi-conducteurs de type n ou p adsorbent respectivement des molécules électronégatives ou électro positives quelles que soient, par ailleurs, leurs propriétés chimiques.

La cinétique de chimisorption. — Zeldovich (20) et Elovich (5 ont trouvé pour la vitesse de chimisorption une loi empirique de l forme :

$$\frac{dn_c}{dt} = a \exp(-bn_c) \quad (1$$

où n_c est la densité d'atomes chimisorbés.

La théorie des sites conduirait plutôt à une loi du type :

$$\frac{dn_c}{dt} = -\alpha n_c + \beta(N - n_c)$$

où αn_c représente une désorption spontanée proportionnelle au nombr d'atomes adsorbés et $\beta(N - n_c)$ une adsorption proportionnelle au nom bre de sites inoccupés.

En 1952, Germain (6) a remarqué que dans la théorie d'Aigrain e Dugas l'adsorption des atomes implique un transfert d'électrons à tra vers la barrière. Si ce transfert est le processus limitant la vitesse, l hauteur de barrière joue le rôle d'une énergie d'activation et on peu s'attendre à une loi du type :

$$\frac{dn_c}{dt} = A \exp\left(-\frac{V}{kT}\right). \quad (2$$

Si on admet une variation linéaire de V avec n_c on retrouve la lo d'Elovich.

La théorie d'Aigrain et Dugas conduit plutôt à :

$$V = \lambda n_c^2$$

d'où :

$$\frac{dn_c}{dt} = A \exp\left(-\frac{\lambda n_c^2}{kT}\right). \quad (3$$

Cette relation n'est pas incompatible avec la loi d'Elovich : des mesu-
es directes de pression ou de vitesses de réaction forcément peu préci-
es dans des intervalles peu étendus ne permettent pas de choisir entre
s lois (1) et (3).

On peut d'ailleurs envisager la capture d'un électron de la bande de
alence. Ces divers processus seront étudiés en détail dans la suite. Nous
errons également que la relation (2) a été vérifiée dans nos expériences
vec une très bonne précision.

La photodésorption. — La photodésorption a été découverte par
lollwo (11). Il a observé une diminution très lente de la résistance
'échantillons d'oxyde de zinc lorsque ceux-ci étaient éclairés sous
ide.

Ce phénomène s'interprète très simplement dans la théorie d'Aigrain
Dugas. Si un échantillon d'oxyde de zinc recouvert d'oxygène est
is sous vide à la température ordinaire on n'observe pratiquement pas
e désorption. Ceci se conçoit aisément : la désorption d'un atome
'oxygène exige l'émission d'un électron dans la bande de conduction
u la capture d'un trou de la bande de valence. L'émission d'un élec-
on exige une énergie d'activation E_1 grande devant kT. D'autre part,
s trous sont pratiquement inexistants dans l'oxyde de zinc qui est un
emi-conducteur de type n dont la largeur de bande interdite est de
,2 eV. Même en surface il y aura peu de trous si la hauteur de bar-
ère n'est pas très grande.

La désorption spontanée est donc un phénomène extrêmement
nt.

Eclairons l'échantillon avec une radiation susceptible de créer des
aires électron trou. La barrière a pour effet d'accumuler les trous créés
surface. Ceux-ci neutralisent les O^- qui, redevenus neutres, sont
dsorbés physiquement, donc faciles à désorber. Au cours de la désorp-
on la hauteur et la largeur de barrière diminuent. Comme cette région
st pratiquement isolante, on explique la diminution de résistance
bservée par Mollwo.

Terenine (17) interprète ce phénomène, par la diffusion vers la sur-
ice d'excitons créés par la lumière. Ceux-ci s'y dissocient et les trous
éés neutralisent les O^-.

Miller, Morrisson, Medved, Melnick (10), Bevan et Anderson (2), ont
udié la photodésorption sur des échantillons d'oxyde de zinc fritté et
sont surtout intéressés à la recherche de lois empiriques pour la
nétique.

Dans nos expériences la photodésorption s'est révélée un moyen extrê-
ement commode et assez rapide pour nettoyer les échantillons de
oxygène adsorbé.

CHAPITRE PREMIER

Équilibre de chimisorption.

Les états de surface. — L'étude des semi-conducteurs dan l'approximation du cristal infini montre l'existence de différents éta d'énergie permis pour un électron : bandes de valence, bande c conduction, niveaux d'impuretés et éventuellement états excitons.

La présence de la surface introduit de nouveaux états d'énergie di états de surface.

Dans le cas idéal : les états de Tamm (16) et de Shockley (15) so dus aux nouvelles conditions aux limites pour les fonctions d'onde aux distorsions du cristal.

Un atome adsorbé à la surface peut se comporter en quelque sor comme un centre d'impuretés : il capture un électron du cristal ou l en cède un : c'est le cas de la chimisorption.

La situation est souvent compliquée par l'existence d'une couch d'oxyde (cas du germanium ou du silicium).

Densité des états de surface introduits par la chimisorption. - S'il est naturel de dire qu'un électron piégé par un atome adsorbé e surface est dans un état de surface, il est plus délicat de définir la de sité de ces états.

Qu'il y ait ou non des atomes chimisorbés, il y a toujours des atom adsorbés physiquement. On peut représenter l'équilibre de chimisor tion selon le schéma suivant :

$$\begin{cases} \text{atome de l'atmosphère} \rightleftarrows \text{atome adsorbé physiquement,} \\ \text{atome adsorbé physiquement} \rightleftarrows \text{atome chimisorbé.} \end{cases}$$

(Dans le cas d'adsorption de molécules nous négligerons une éventuel dissociation).

Il semble alors naturel de considérer que la densité des états de su face est la densité d'atomes adsorbés quel que soit le type d'adsorptio les atomes chimisorbés correspondent aux états pleins, les atomes adso bés physiquement aux états vides.

Niveaux d'énergie des états de surface. — Si nous suppos qu'un seul atome est chimisorbé, il lui correspond un niveau d'énerg bien défini. Comme la chimisorption correspond à de faibles recouvr ments de la surface, nous négligerons les interactions entre voisins nous ne considérerons qu'un niveau unique.

Forme de la barrière. — Nous avons vu dans l'introduction com-ent l'existence d'états de surface fait apparaître une barrière 'énergie.

Nous supposerons l'échantillon suffisamment épais pour que l'on trouve à l'intérieur les propriétés limites que l'on calculerait sans nir compte de la surface. Soit (fig. 4) $V(x)$ l'énergie d'un électron auteur de barrière) à l'abs-sse x. L'équation de Poisson onne :

$$\frac{d^2V}{dx^2} = \frac{4\pi q^2}{\varepsilon} \rho. \qquad (4)$$

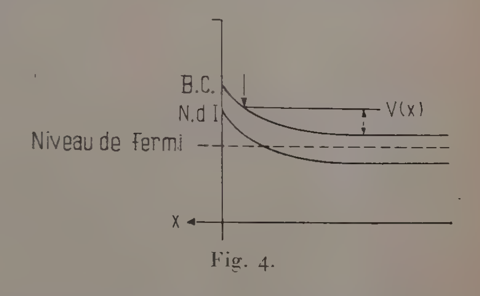


Fig. 4.

La connaissance des diffé-entes densités d'états dans semi-conducteur permet la étermination de la fonction (V). La condition $V(x) \to 0$ our $x \to \infty$ jointe à l'équation (4) détermine la forme de la barrière uelles que soient les conditions en surface.

La forme de la barrière ne dépend donc que des propriétés du semi-onducteur en volume. Ce calcul a été fait en détail par différents uteurs (8) dans le cas des semi-conducteurs intrinsèques (Ge et Si).

L'approximation de la barrière parabolique. — La situation est eureusement plus simple dans les semi-conducteurs d'impuretés à rte énergie d'activation. Ainsi l'oxyde de zinc a une énergie d'activation e 3,2 eV. Il est de type n et les impuretés sont des atomes de zinc en xcès dont l'énergie d'ionisation est de l'ordre de 0,2 eV. Le niveau de ermi est près de la bande de conduction et, même avec des hauteurs e barrière aussi grandes que 1 eV, on peut considérer que la bande e valence reste toujours pleine.

A l'intérieur : région (1), on obtient la position du niveau de Fermi n exprimant que la densité de charge d'espace est nulle, c'est-à-dire ue les électrons de la bande de conduction proviennent de l'ionisation es impuretés.

Dans la région (3) où le niveau de Fermi est à plusieurs kT des iveaux d'impuretés on peut admettre qu'il n'y a plus d'électrons dans bande de conduction et que toutes les impuretés sont ionisées ; la ensité de charge d'espace y est :

$$q\rho = qN.$$

Dans la suite on négligera la région intermédiaire (2) qui n'occupe u'une faible épaisseur.

Dans la région (3), l'équation (4) devient :

$$\frac{d^2V}{dx^2}=\frac{4\pi Nq^2}{\varepsilon}$$

d'où :

$$V=\frac{2\pi Nq^2x^2}{\varepsilon} \quad (5)$$

en prenant l'origine au sommet de la parabole.

En surface :

$$V_s=\frac{2\pi Nq^2l^2}{\varepsilon} \quad (6)$$

où l est la largeur de barrière.

La neutralité électrique de l'ensemble barrière et surface impose :

$$lN=n_c$$

d'où :

$$V_s=\frac{2\pi q^2n_c^2}{\varepsilon N} \quad (7)$$

ou en fonction de la charge dans la barrière :

$$Q_B=lNq \qquad V_s=\frac{2\pi Q_B^2}{N\varepsilon}. \quad (8)$$

Conditions d'équilibre. — Dans le cas où les densités d'états de surface sont bien définies la hauteur de barrière à l'équilibre est aisément déterminée en principe. Nous disposons de la statistique de Fermi-Dirac pour fixer les populations des différents niveaux :

— de l'équation de Poisson qui régit l'équilibre électrostatique en volume,

— des conditions aux limites.

Si le cristal est semi-infini, la position du niveau de Fermi est imposée par le volume du cristal. La condition de neutralité électrique permet de déterminer la hauteur de barrière.

Si l'épaisseur du cristal est de l'ordre de grandeur de la largeur de barrière, nous devons déterminer la position du niveau de Fermi et la hauteur de barrière sur les deux faces.

Ces 3 inconnues sont fixées par :

— l'équation de Poisson,

— le théorème de la divergence superficielle appliqué aux deux faces.

La neutralité électrique de l'ensemble en résulte.

Equilibre dans le cas de la chimisorption. — Dans ce cas la densité d'états $n_p + n_c$ dépend du taux de recouvrement et il est préférable d'utiliser la notion de potentiel chimique.

On sait que l'énergie libre d'un système de n_i électrons occupant des états d'énergie E_i, de densité N_i est :

$$F_i = V_i - kT \log W_i = n_i E_i - kT \log \frac{N_i!}{n_i!\,(N_i - n_i)!}$$

et pour une assemblée d'états :

$$F = \sum_i F_i.$$

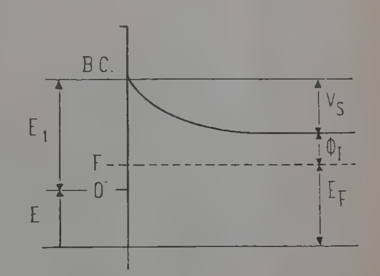


Fig. 5.

Pour un système à nombre d'électrons imposé, le minimum de F est obtenu pour :

$$\frac{\partial F}{\partial n_i} = E_i + kT \log \frac{n_i}{N_i - n_i} = E_F$$

où E_F est le potentiel chimique des électrons ou le niveau de Fermi.

a) *Dans le cas d'un cristal semi-infini*, la position du niveau de Fermi est encore fixée par les propriétés du volume.

Pour les électrons piégés en surface (fig. 5) :

$$E_F = E_i + kT \log \frac{n_i}{N_i - n_i} = E + kT \log \frac{n_c}{n_p} \qquad (9)$$

E est fonction de la hauteur de barrière :

$$E = E_F + \Phi_1 + V_s - E_1.$$

Si nous connaissons la loi de variation de n_p avec n_c, (7) et (9) déterminent n_c à l'équilibre.

La condition (9) peut être mise sous une forme différente en notant que la densité d'électrons en surface est :

$$n_s = n_0 \exp\left(-\frac{V_s}{kT}\right) = M_n \exp\left(-\frac{V_s + \Phi}{kT}\right)$$

(où M_n est la densité d'états équivalente à la bande de conduction) (9) s'écrit :

$$\frac{n_s n_p}{M_n n_c} = \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right)$$

qui est la loi d'action de masse pour l'équilibre entre les électrons et les états de surface.

En pratique nous nous contenterons du résultat suivant :

$$n_p \quad \text{et} \quad n_c$$

ne sont jamais très différents (un facteur 100 par exemple) et :

$$E_F = E \qquad (11)$$

à quelques kT près. Dans ces conditions l'état de surface coïncide avec le niveau de Fermi.

b) *Pour un cristal de petites dimensions* on pourrait reprendre ce type de raisonnement. Il est cependant possible de déterminer l'équilibre d'adsorption de façon assez simple : celui-ci est atteint lorsque tous les électrons disponibles pour l'adsorption sont piégés en surface ; ou ce qui est équivalent lorsque le nombre d'atomes adsorbés est égal au nombre de centres donneurs.

En effet dès que la barrière s'étend à travers tout le cristal presque toutes les impuretés sont ionisées. Une ionisation supplémentaire nécessite une grande variation du niveau de Fermi qui assurera l'équilibre.

Notons qu'en divisant un cristal en parties de plus en plus petites, on augmentera sa surface sans pour autant augmenter le nombre d'atomes qu'il est possible de chimisorber.

Application numérique. — Nous évaluerons n_c à l'équilibre dans l'approximation :

$$E_F = E \quad \text{ou} \quad E_1 = V_s$$

en négligeant Φ, en admettant :

$$E_1 = 1 \text{ eV}, \qquad N = 10^{19} \text{ cm}^{-3}, \qquad \varepsilon = 9$$

on trouve :

$$n_c = 10^{13} \text{ cm}^{-2}$$

bien inférieur à la densité de 10^{14} atomes/cm^2 qui correspondrait à un recouvrement total. On obtient avec des ordres de grandeur raisonnables une interprétation des faibles recouvrements observés. Ceci a constitué un des premiers succès de la théorie d'Aigrain et Dugas.

CHAPITRE II

Cinétique de chimisorption.

Nous nous proposons d'étudier les différents processus susceptibles de limiter la vitesse de chimisorption et d'en déduire les lois donnant cette vitesse.

Supposons une surface d'oxyde de zinc préalablement nettoyée par photodésorption et introduisons de l'oxygène. Il se produit d'abord une

adsorption physique du gaz. Nous avons indiqué plus haut que ce phénomène est rapide et demande au maximum quelques minutes. Ceci ne saurait donc limiter la vitesse de chimisorption, sauf peut-être tout à fait au début du phénomène. Au préalable nous étudierons la barrière hors d'équilibre.

Forme de la barrière hors d'équilibre. — A l'équilibre, le problème consistant à déterminer la fonction $V(x)$, ne présente pas de difficultés de principe.

Hors d'équilibre on ne peut plus appliquer les résultats de la mécanique statistique. D'autre part, la hauteur de la barrière peut varier de kT sur des distances de l'ordre de grandeur du libre parcours moyen de l'électron et on ne peut même plus considérer qu'il existe un quasi-équilibre local.

Une extension de l'approximation de la barrière parabolique permet de simplifier les choses : nous continuons à admettre que dans la barrière tous les centres d'impuretés sont ionisés, la charge d'espace y est constante et vaut $+ q$N ; ailleurs elle est nulle.

L'équation de Poisson donne :

$$\frac{d^2V}{dx^2} = \frac{4\pi N q^2}{\varepsilon}$$

d'où :

$$V = \frac{2\pi N q^2 x^2}{\varepsilon}$$

en prenant l'origine au sommet de la parabole.

La hauteur de barrière est :

$$V_s = \frac{2\pi N q^2 l^2}{\varepsilon}$$

si l est son épaisseur.

On peut également exprimer ce résultat en fonction du nombre d'atomes chimisorbés. On obtient comme à l'équilibre :

$$V_s = \frac{2\pi q^2 n_c^2}{\varepsilon N}.$$

A l'extérieur de la région de barrière, l'équilibre sera perturbé sur une distance de l'ordre de la longueur de diffusion :

$$L = \sqrt{D\tau}$$

où D est le coefficient de diffusion, et τ la durée de vie des électrons ou des trous.

On possède peu d'indications sur les longueurs de diffusion dans l'oxyde de zinc. Les résultats expérimentaux de Mollwo (7) semblent conduire à une longueur de diffusion de l'ordre du micron, c'est-à-dire assez grande devant l'épaisseur de l'échantillon.

De toute façon, la mise en équilibre de la surface est extrêmement lente et nous traiterons l'intérieur du semi-conducteur comme à l'équilibre.

Vitesse de capture des électrons en surface. — Nous pouvons envisager les quatre transitions électroniques suivantes (fig. 6) :

1. Un électron de la bande de conduction est piégé par un atome adsorbé physiquement.
2. Un électron est émis dans la bande de conduction par un atome chimisorbé.
3. Un électron de la bande de valence est piégé par un atome adsorbé physiquement.
4. Un électron est émis par un atome chimisorbé dans un trou de la bande de valence, ou ce qui revient au même un trou est capturé.

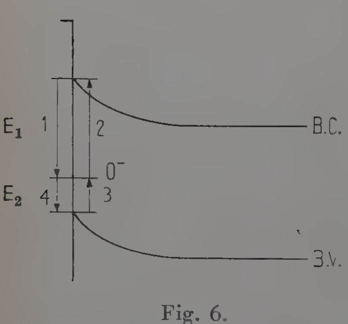


Fig. 6.

Les processus 1 et 3 correspondent à une adsorption, les processus 2 et 4 à une désorption.

Les électrons et les trous mis en jeu dans ces transitions ne sont pas définis avec précision car leur densité peut varier de façon appréciable sur un libre parcours moyen.

Nous envisagerons deux cas limites :

— le libre parcours des électrons et des trous est grand devant l'épaisseur de la barrière. On considérera les porteurs du volume ayant une énergie suffisante pour franchir la barrière. C'est le cas dit de la diode,

— au contraire, le libre parcours est très petit et on raisonnera sur les porteurs du voisinage immédiat de la surface. C'est le cas dit de la diffusion.

Cas de la diode. — Comme le libre parcours moyen est supposé grand, les densités de porteurs en surface sont en équilibre avec les densités à l'intérieur soit :

$$p_s = p_0 \exp\left(\frac{V_s}{kT}\right) \qquad n_s = n_0 \exp\left(-\frac{V_s}{kT}\right). \qquad (12)$$

Nous traiterons les électrons et les trous comme des particules libres affectées de masses effectives m_n et m_p. Evaluons d'abord la contribution à la chimisorption des électrons de la bande de conduction (transition (1)).

Ceux-ci font :

$$\frac{1}{2} n_s \overline{V}_n = \frac{1}{2} n_0 \overline{V}_n \exp\left(-\frac{V_s}{kT}\right) \qquad (13)$$

collisions par seconde et par unité d'aire avec la surface :

$$\overline{V}_n = \sqrt{\frac{2kT}{\pi m_n}}$$

est une vitesse thermique moyenne.

Les électrons frappant la surface peuvent être, soit capturés par un atome adsorbé physiquement, soit réfléchis. La probabilité de capture rapportée à une collision peut s'écrire $C_n n_p$ où C_n est la section efficace.

D'où une vitesse de chimisorption pour les transitions (1) :

$$\frac{1}{2} n_s \overline{V}_n C_n n_p = \frac{1}{2} C_n \overline{V}_n n_p n_0 \exp\left(-\frac{V_s}{kT}\right).$$

D'autre part, les électrons piégés peuvent être réémis (transition (2)) d'où une désorption proportionnelle à n_c.

Soit en tout pour les processus (1) et (2) :

$$\left(\frac{dn_c}{dt}\right)_{1-2} = \frac{1}{2} C_n \overline{V}_n n_p n_0 \exp\left(-\frac{V_s}{kT}\right) - \lambda n_c.$$

On détermine la relation entre λ et C_n en exprimant qu'à l'équilibre $\left(\frac{dn_c}{dt}\right)_{1-2} = 0$ d'après le principe du bilan détaillé. Nous avons vu que dans ce cas (10) :

$$\frac{n_p n_0 \exp\left(-\frac{V_s}{kT}\right)}{M_n n_c} = \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right)$$

d'où :

$$\lambda = \frac{1}{2} C_n \overline{V}_n M_n \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) = \frac{1}{2} C_n \overline{V}_n n_1$$

où n_1 est la valeur de n_s quand le niveau de Fermi coïncide avec l'état de surface :

$$\left(\frac{dn_c}{dt}\right)_{1-2} = \frac{1}{2} C_n \overline{V}_n \left(n_0 n_p \exp\left(-\frac{V_s}{kT}\right) - n_c n_1\right). \tag{14}$$

On évaluerait de même la contribution des transitions (3) et (4), Si C_p désigne la section de capture qu'offre un atome chimisorbé pour un trou, on obtient :

$$\left(\frac{dn_c}{dt}\right)_{3-4} = \frac{1}{2} C_p \overline{V}_p \left(n_p p_1 - n_c p_0 \exp\frac{V_s}{kT}\right) \tag{15}$$

p_1 étant défini comme n_1.

Comparons l'importance de ces deux quantités : pour une surface en cours de chimisorption le premier terme de chaque crochet représente l'adsorption.

D'autre part, à l'équilibre $\left(\frac{dn_c}{dt}\right)_{1-2}$ et $\left(\frac{dn_c}{dt}\right)_{3-4}$ sont nuls. La variation

très rapide de exp $\frac{V_s}{kT}$ et exp $-\frac{V_s}{kT}$ avec n_c permet de négliger les termes de désorption tant que l'on n'est pas très près de l'équilibre.

Nous devons alors comparer :

$$\left(\frac{dn_c}{dt}\right)_{1-2} \simeq \frac{1}{2} C_n \overline{V}_n n_0 n_p \exp\left(-\frac{V_s}{kT}\right) \tag{16}$$

$$\left(\frac{dn_c}{dt}\right)_{3-4} \simeq \frac{1}{2} C_p \overline{V}_p p_1 . n_p \tag{17}$$

Nous admettons :

$$\overline{V}_n = \overline{V}_p$$
$$C_n \simeq C_p \qquad n_0 \simeq M$$

(Les égalités approchées étant comprises à un facteur 10 ou 100 près).

Dans ces conditions, le premier terme est prépondérant pour $V_s < E_2$. Si $E_1 < E_2$ cette condition est toujours remplie et $\frac{dn_c}{dt}$ suit la loi (16). Si $E_1 > E_2$ $\frac{dn_c}{dt}$ suit la loi (16) au début de l'adsorption, puis pour $V_s > E_2$ devient indépendant de V_s selon (17). Dans ce cas la vitesse de chimisorption sera pratiquement constante.

Cas de la diffusion. — Nous supposons maintenant que le libre parcours moyen des porteurs est très petit devant l'épaisseur de la barrière. Les densités de porteurs en surface ne sont plus en équilibre avec l'intérieur. En effet, si la barrière présente une grande résistance au transfert des électrons et si la section de capture pour les électrons est grande :

$$n_s < n_0 \exp\left(-\frac{V_s}{kT}\right).$$

De même :

$$p_s > p_0 \exp\left(\frac{V_s}{kT}\right).$$

En raisonnant comme précédemment on trouvera pour les transitions (1) et (2) :

$$\left(\frac{dn_c}{dt}\right)_{1-2} = \frac{1}{2} C_n \overline{V}_n n_s n_p - \mu n_c.$$

On établira de la même façon la relation entre μ et C_n car à l'équilibre $n_s = n_0 \exp\left(-\frac{V_s}{kT}\right)$ est applicable.

D'où :

$$\left(\frac{dn_c}{dt}\right)_{1-2} = \frac{1}{2} C_n \overline{V}_n [n_s n_p - n_1 n_c] \tag{18}$$

et de même :

$$\left(\frac{dn_c}{dt}\right)_{3-4} = \frac{1}{2} C_p \overline{V}_p [n_p p_1 - n_c p_s]. \tag{19}$$

A ces deux termes correspondent respectivement des courants d'électrons et de trous qui, en surface, leur sont égaux :

$$j_{ns} = \left(\frac{dn_c}{dt}\right)_{1-2} \qquad j_{ps} = \left(\frac{dn_c}{dt}\right)_{3-4}.$$

Nous devrions maintenant écrire les équations de conservation pour j_n et j_p dans la barrière :

$$\text{div}\, j_n = -\frac{dn}{dt} \qquad \text{div}\, j_p = -\frac{dp}{dt}.$$

Pour ceci il faudrait connaître avec précision les lois de recombinaison ou de création des porteurs, ce qui n'est pas le cas. Mais nous avons signalé plus haut que — au moins dans le cas de l'oxyde de zinc — la longueur de diffusion est assez grande devant l'épaisseur de la barrière.

Ceci permet de négliger la recombinaison dans cette région et nous prendrons :

$$j_n = j_{ns} = \text{Cte} \qquad j_p = j_{ps} = \text{Cte}.$$

Nous devons maintenant évaluer n_s et p_s en fonction de j_n et j_p.

Quasi niveaux de Fermi dans la barrière. — Le libre parcours des électrons a été supposé petit. Après une collision la vitesse finale est à peu près indépendante de la vitesse initiale. Le réseau joue le rôle d'un thermostat qui assure aux électrons une distribution de vitesses de nature thermique (ceci n'est pas absolument rigoureux : une distribution thermique est symétrique et ne peut pas entraîner un courant. Mais celui-ci est suffisamment faible pour qu'une faible perturbation sur la distribution puisse en rendre compte).

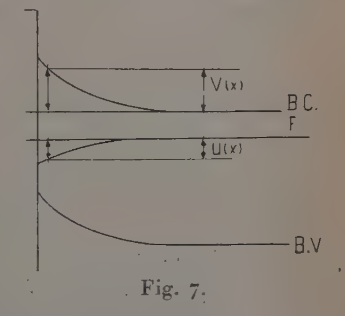


Fig. 7.

Dans ces conditions, on peut définir un « Quasi-niveau de Fermi » dont la position par rapport aux niveaux du cristal rend compte de la densité d'électrons.

Nous raisonnerons pour fixer les idées sur les processus 1 et 2.

Soit (fig. 7) $V(x)$ la hauteur de barrière et $U(x)$ la position du quasi-niveau de Fermi rapportée au prolongement du niveau de Fermi à l'intérieur (comptés positivement dans le cas de figure).

La densité d'électrons à l'abscisse x est :

$$n(x) = n_0 \exp\left(-\frac{U(x) + V(x)}{kT}\right).$$

Le transfert d'électrons résulte de la différence de deux effets :

— la conduction due au champ électrique qui règne dans la barrière ;

— la diffusion due au gradient de concentration dans la barrière.

Le courant de conduction est (évalué en nombre d'électrons) :

$$j_1 = -n(x)\mu E(x) = -\frac{n(x)\mu}{q}\frac{dV}{dx} = -\frac{n_0\mu}{q}\frac{dV}{dx}\exp\left(-\frac{U(x)+V(x)}{kT}\right)$$

(Nous négligeons une éventuelle variation de la mobilité dans une région de charge d'espace (14)).

Le courant de diffusion est :

$$j_2 = -D\frac{dn}{dx} = Dn_0 \exp\left(-\frac{U(x)+V(x)}{kT}\right)\left(\frac{dU}{dx}+\frac{dV}{dx}\right).$$

En utilisant la relation d'Einstein $\frac{D}{\mu} = \frac{kT}{q}$ on obtient :

$$j_n = j_1 + j_2 = \frac{n_0\mu}{q}\frac{dU}{dx}\exp\left(-\frac{U(x)+V(x)}{kT}\right). \qquad (20)$$

Le courant d'électrons est constant dans la barrière et ceci permet de déterminer $U(x)$.

(20) s'écrit :

$$\frac{n_0\mu}{q}\frac{dU}{dx}\exp\left(-\frac{U(x)}{kT}\right) = j_n \exp\frac{V(x)}{kT}$$

d'où en intégrant sur l'épaisseur de la barrière :

$$\frac{n_0\mu}{q}kT\left(1-\exp\left(-\frac{U_s}{kT}\right)\right) = j_n\int_0^l \exp\left(\frac{V(x)}{kT}\right)dx.$$

L'intégrale $\int_0^l \exp\frac{V(x)}{kT}\,dx$ peut être évaluée de façon approchée si :

$$V(x) \gg kT.$$

Nous supposons toujours :

$$V(x) = \frac{2\pi N q^2 x^2}{\varepsilon}.$$

En utilisant le développement asymptotique :

$$\int_0^m e^{x^2}dx \simeq \frac{e^{m^2}}{2m} \qquad \text{pour } m \gg 1$$

on obtient :

$$\int_0^l \exp\frac{V(x)}{kT}\,dx = \frac{kT}{2q}\sqrt{\frac{\varepsilon}{2\pi N V_s}}\exp\frac{V_s}{kT}$$

ou en introduisant l'épaisseur de la barrière :

$$l = \sqrt{\frac{\varepsilon V_s}{2\pi N q^2}}$$

$$\int_0^l \exp\frac{V(x)}{kT}\,.dx = \frac{kT}{2V_s}\,l\exp\frac{V_s}{kT}.$$

L'hypothèse de la barrière parabolique n'est pas essentielle. On trouverait le même résultat à un facteur 2 près en supposant une barrière linéaire.

D'où la relation qui détermine U_s en fonction de j_n :

$$\frac{n_0\mu}{q}\left(1-\exp\left(-\frac{U_s}{kT}\right)\right)=\frac{j_n}{2V_s}\,l\exp\frac{V_s}{kT}$$

en éliminant j_n et U_s entre la relation précédente et (18) :

$$j_n=\left(\frac{dn_c}{dt}\right)_{1-2}=\frac{1}{2}C_n\overline{V}_n\frac{n_0n_p\exp\left(-\frac{V_s}{kT}\right)-n_cn_1}{1+\frac{1}{4}C_n\overline{V}_n\frac{qln_p}{\mu V_s}}. \tag{21}$$

Supposer que le premier terme du dénominateur est prépondérant revient à négliger la résistance de la barrière $U_s=0$. Le cas contraire suppose que la section de capture est grande et que c'est la résistance de la barrière qui limite la vitesse d'adsorption.

Voyons dans quelles conditions ce dernier cas se produit.

On doit avoir :

$$\frac{1}{4}C_n\overline{V}_n\frac{qln_p}{\mu_nV_s}\gg 1.$$

Soit :

$$C_n\gg\frac{4\mu_n}{qn_p}\frac{V_s}{l}\frac{1}{V_n}$$

en prenant :

$V_s=0{,}5\,eV$, $\mu_n\simeq 10\,cm^2/v.s$, $l\simeq 10^{-5}$, $\overline{V}_n=10^7\,cm/s$, $n_p<10^{14}\,cm^{-2}$

$$C_n\gg 5.10^3\,cm^2.$$

On voit que cette condition n'a aucune chance d'être réalisée et que la résistance électrique de la barrière pour les électrons peut être négligée; (21) se réduit à :

$$\left(\frac{dn_c}{dt}\right)_{1-2}=\frac{1}{2}C_n\overline{V}_n\left[n_0n_p\exp\left(-\frac{V_s}{kT}\right)-n_1n_c\right]$$

qui est justement la loi trouvée dans le cas de la diode. Ceci n'a rien de surprenant car dans ce cas :

$$U_s=0 \qquad \text{et} \qquad n_s=n_0\exp\left(-\frac{V_s}{kT}\right).$$

Un raisonnement analogue est valable pour les processus 3-4. On obtient :

$$\left(\frac{dn_c}{dt}\right)_{3-4}=\frac{1}{2}C_p\overline{V}_p\frac{p_1n_p-n_cp_0\exp\frac{V_s}{kT}}{1+\frac{1}{2}\frac{C_p\overline{V}_pn_clAq}{\mu_pkT}\exp\frac{V_s}{kT}} \tag{22}$$

où on a posé :

$$\int_0^l \exp - \frac{V(x)}{kT}\, dx = lA$$

$$A = \sqrt{\frac{\pi kT}{4V_s}} \qquad \text{pour une barrière parabolique}$$

$$A = \frac{kT}{V_s} \qquad \text{pour une barrière linéaire.}$$

En fait l'intégrale dépend beaucoup de la forme exacte de la barrière pour les faibles valeurs de V_s.

Nous retiendrons qu'en tout cas $A < 1$ sans être très petit.

Examinons dans quelles conditions la résistance de la barrière pour les trous est importante.

On doit avoir :

$$\frac{1}{2} \frac{C_p \overline{V}_p n_c l A q}{\mu_p k T} \exp \frac{V_s}{kT} \gg 1 \qquad (23)$$

C_p correspond à une interaction coulombienne ion-trou. Admettons :

$$C_p = 10^{-14}\ \text{cm}^2. \qquad A \simeq 1$$

$$n_c = 10^{13}\ \text{cm}^{-2} \qquad \mu_p = 10\ \text{cm}^2/\text{v.s.}$$

On trouve :

$$V_s > V_0 = 1\ \text{eV}.$$

Il est possible que cette correction intervienne dans certains cas.

On a alors pas trop loin de l'équilibre :

$$\left(\frac{dn_c}{dt}\right)_{3-4} \simeq \frac{\mu_p k T n_p p_1}{l A q n_c} \exp\left(-\frac{V_s}{kT}\right). \qquad (24)$$

Sinon on est ramené à la loi (19) du cas de la diode.

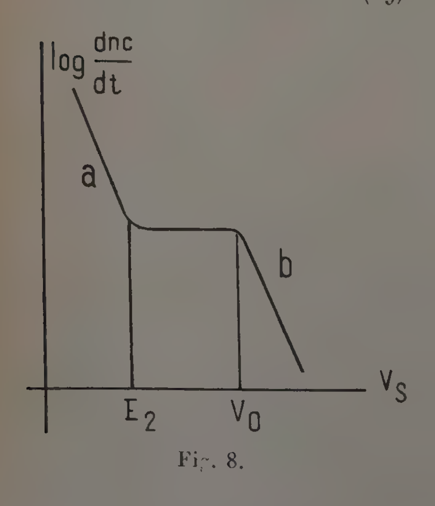


Fig. 8.

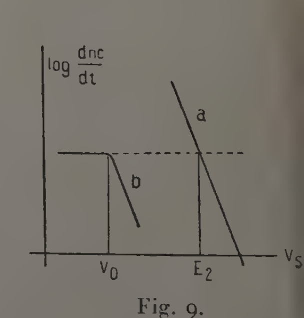


Fig. 9.

Discussion — Sur les figures (8) et (9) les courbes a et b représen-
ent respectivement $\log \left(\frac{dn_c}{dt}\right)_{1-2}$ et $\log \left(\frac{dn_c}{dt}\right)_{3-4}$ en fonction de V_s :

Pour a : loi (16).

Pour b : loi (19) pour $V_s < V_0$ et (24) pour $V_s > V_0$ l'intersection
e a et de la partie horizontale de b a lieu pour $V_s = E_2$. L'équilibre est
tteint pour $V_s = E_1$.

On voit que pour $E_2 > V_0$ la résistance de barrière rend toujours
égligeables les processus 3 — 4.

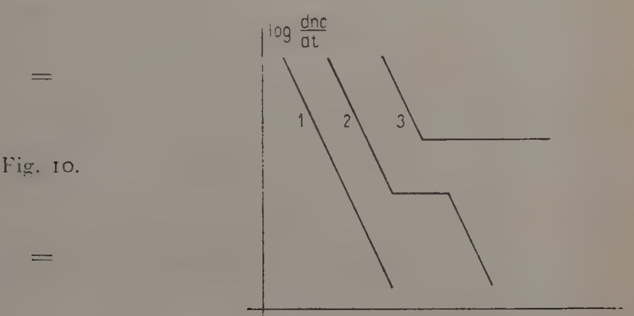


Fig. 10.

La figure 10 rassemble les différents cas possibles :

1 : diode $E_1 < E_2$,
diffusion $E_1 < E_2$ ou $E_1 > E_2 > V_0$,

2 : diffusion $E_1 > V_0 > E_2$,

3 : diode $E_1 > E_2$.

En résumé, les deux cas limites envisagés prévoient des lois identi-
ues de cinétique de chimisorption pour le début du phénomène et pour
e palier. La théorie de la diode ne prévoit pas la décroissance ulté-
ieure de la vitesse (courbe 10 — 2). Ceci mis à part, on peut admettre
u'une théorie rigoureuse donnerait les mêmes résultats.

Cas des couches minces et des microcristaux. — La théorie
ui précède est valable pour un cristal semi-infini. Elle ne s'applique
lus pour un échantillon traversé par la barrière à l'équilibre.

Nous admettrons qu'au début de l'adsorption, les propriétés du
olume déterminent un quasi-niveau de Fermi pour l'ensemble et les
ésultats précédents sont applicables. Vers la fin de l'adsorption le
uasi-niveau de Fermi diminue considérablement pour réaliser l'équili-
re, mais le cristal contient très peu d'électrons libres : les phénomènes
eviennent très lents donc peu observables.

Une théorie plus poussée serait illusoire car elle devrait tenir compte
e nombreux paramètres mal connus (irrégularités géométriques des
ristaux, états de surface introduits par les supports par exemple).

CHAPITRE II

Chimisorption sur un échantillon éclairé.

Nous avons signalé dans l'introduction le phénomène de photodésorption : un échantillon, sous vide, éclairé par une lumière ultraviolett est rapidement nettoyé de l'oxygène chimisorbé.

Nous étudierons dans ce qui suit le cinétique de photodésorption l'état de quasi-équilibre atteint.

L'effet de l'éclairement sur les propriétés de volume est bien connu des photons d'énergie suffisante créent des paires électron-trou ; un ét stationnaire est atteint lorsque la recombinaison compense la créatio optique.

Nous admettrons les deux hypothèses simplificatrices suivantes :

a) la longueur de diffusion est grande devant les dimensions c l'échantillon ;

b) la résistance supplémentaire introduite par la barrière pour transfert des porteurs peut être négligée (cas de la diode).

L'hypothèse *a*) permet de négliger la diffusion et conduit à un exc de paires électron-trou uniforme dans la région du semi-conducteu non affectée par la surface. Nous pouvons y définir les quasi-niveau de Fermi qui rendent compte des nouvelles densités. D'après l'hyp thèse *b*) les quasi-niveaux de Fermi sont uniformes dans la barrière.

On a dans ces conditions (les densités primées correspondant au ca de l'éclairement) :

$$n' = n + \delta n = \mathrm{M}_n \exp\left(-\frac{\Phi_1 - \varphi_n}{k\mathrm{T}}\right) = n_0 \exp\frac{\varphi_n}{k\mathrm{T}}$$

$$p' = p + \delta p = \mathrm{M}_p \exp\left(-\frac{\Phi_2 - \varphi_p}{k\mathrm{T}}\right) = p_0 \exp\frac{\varphi_p}{k\mathrm{T}}$$

$$\frac{n'(x)}{n(x)} = \frac{n'_s}{n_s} = \exp\frac{\varphi_n}{k\mathrm{T}} \qquad \frac{p'(x)}{p(x)} = \frac{p'}{p_s} = \exp\frac{\varphi_p}{k\mathrm{T}}.$$

On notera que les quasi-niveaux de Fermi étant choisis de façon préserver la neutralité électrique du volume, la densité de charg d'espace est modifiée dans la région de barrière :

$$p'(x) - n'(x) \neq p(x) - n(x).$$

Il faudrait en toute rigueur reprendre le calcul de $\mathrm{V}(x)$. Dans l'ap proximation de la barrière parabolique, la charge d'espace considéré $q\rho = q\mathrm{N}$ n'est pas modifiée et les résultats qui précèdent sont valable

Vitesse de capture. — Nous pouvons encore utiliser les relations (18) t (19) à condition d'y substituer les nouvelles valeurs de n_s et p_s :

$$\left(\frac{dn_c}{dt}\right)_{1-2} = \frac{1}{2} C_n \overline{V}_n [n'_s n_p - n_1 n_c]$$

$$\left(\frac{dn_c}{dt}\right)_{3-4} = \frac{1}{2} C_p \overline{V}_q [p_1 n_p - n_c p'_s].$$

Etat stationnaire. — Un état stationnaire est atteint pour :

$$\left(\frac{dn_c}{dt}\right) = \left(\frac{dn_c}{dt}\right)_{1-2} + \left(\frac{dn_c}{dt}\right)_{3-4} = 0.$$

Les deux termes se compensent nais ne s'annulent pas séparément ce qui serait exigé pour un état l'équilibre thermodynamique d'après e principe du bilan détaillé). Les états de surface jouent le rôle de centres de recombinaison, pour les paires électron-trou sans que leur population e modifie.

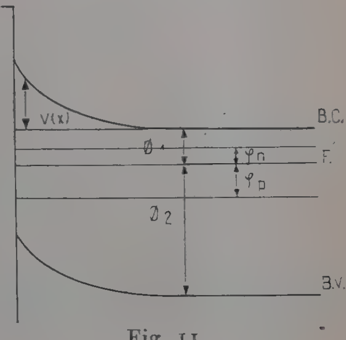


Fig. 11.


La condition d'état stationnaire peut s'écrire :

$$\frac{n_c}{n_p} = \frac{C_n \overline{V}_n n'_s + C_p \overline{V}_p p_1}{C_n \overline{V}_n n_1 + C_p \overline{V}_p p'_s}. \tag{28}$$

Si :

$$C_p \overline{V}_p p'_s \gg C_n \overline{V}_n n_1 \tag{29}$$

condition qui entraîne : $C_p \overline{V}_p p_1 \gg C_n \overline{V}_n n'_s$).
(28) devient :

$$\frac{n_c}{n_p} = \frac{p_1}{p'_s}.$$

On montrerait sans peine dans ce cas que le quasi-niveau de Fermi les trous et celui des états de surface $\left(\text{défini par } E + kT \log \frac{n_c}{n_p}\right)$ sont onfondus.

On obtiendrait un résultat analogue pour les électrons avec la condition :

$$C_n \overline{V}_n n_1 \gg C_p \overline{V}_p p'_s.$$

En fait, dans un semi-conducteur de type n, p_s peut subir des variations considérables et pour un éclairage intense on aura $p_s \gg n_1$ si l'état de surface n'est pas trop proche de la bande de conduction. Pour

un état suffisamment éloigné de l'équilibre les états de surface sont e équilibre avec les porteurs minoritaires.

Dans les cas intermédiaires on ne peut pas donner d'interprétatio aussi simple du régime permanent.

Cinétique de désorption. — *a*) **Echantillon éclairé. —** La vitess d'adsorption est donnée par (26-27). En présence d'un éclairage n_s e pratiquement inchangé. p'_s peut varier considérablement d'un facteur 10 par exemple) car la densité de trous à l'équilibre est très faible.

On a approximativement :

$$\frac{dn_c}{dt} = -\frac{1}{2} C_p \overline{V}_p n_c p_s \qquad (30)$$

et on observera une photodésorption. La vitesse varie comme p'_s don comme $\exp \frac{V_s}{kT}$:

$$\frac{dn_c}{dt} = -a \exp \frac{V_s}{kT}.$$

Nous ne discuterons pas les différents cas possibles comme au chapi tre précédent et nous nous contenterons de cette loi sûrement valabl au début du phénomène.

b) **Echantillon sous vide. —** Pour un échantillon sous vide et dan l'obscurité on peut prendre $n_p = 0$ et :

$$\frac{dn_c}{dt} = -\frac{1}{2} C_n \overline{V}_n n_1 n_c - \frac{1}{2} C_p \overline{V}_p p_s$$

(transitions 2 et 4). Ces deux termes sont très petits en effet :

— la chimisorption devient très lente dès que l'on s'approche d l'équilibre ;

— les transitions (1) et (3) restent prépondérantes devant (2) et (4 tant que l'on n'est pas très près de l'équilibre.

On conçoit qu'à la mise sous vide on n'observe pas de désorptio appréciable. L'éclairement augmente p_s et on est ramené au cas préc dent.

c) **Influence des excitons. —** Si la photodésorption est due aux tro créés, la vitesse suit la loi (30).

On peut également supposer avec Terenine que la lumière crée d excitons dans le volume : ceux-ci diffusent vers la surface où ils dissocient en créant des paires électron-trou qui contribuent à désorption.

Les excitons étant électriquement neutres ne sont pas influencés p la barrière. La vitesse de désorption doit être relativement constan

n tout cas moins rapidement variable que $\exp \frac{V_s}{kT}$. Nous verrons plus oin que la vitesse varie comme $\exp \frac{V_s}{kT}$: l'hypothèse des excitons peut tre rejetée.

CHAPITRE IV

Méthodes expérimentales.

Préparation des échantillons. — Pour observer des effets de surace importants il est nécessaire d'utiliser des échantillons très minces.

Dans ce but, on évapore sous vide du zinc sur une lame de mica. Il st ensuite oxydé à l'air ou dans l'oxygène à 500° C.

La couche mince d'oxyde de zinc obtenue n'est adhérente que moyenant certaines précautions.

Le mica doit être parfaitement propre et les meilleurs résultats sont btenus avec des surfaces fraîchement clivées. D'autre part, la surface loit être parfaitement desséchée par exemple par chauffage sous vide vant l'évaporation du zinc.

Malgré les précautions prises on ne peut obtenir de dépôts épais.

Les contacts électriques sont faits d'or évaporé ou d'une peinture onductrice à la laque d'argent.

Propriétés électriques étudiées. — Quatre grandeurs semblaient articulièrement intéressantes pour les renseignements qu'elles fourissent sur l'échantillon.

1. *La conductance.* — L'apparition d'une barrière isolante au cours le l'adsorption modifie la conductance de l'échantillon. Nous verrons lus loin que celle-ci est une fonction linéaire du nombre d'atomes dsorbés.

2. *La modification de la conductance par un champ électrique effet de champ) et l'effet Hall.* — Ces deux effets fournissent des ndications sur la mobilité des porteurs. Dans les différentes tentaives de mesure de l'effet Hall, celui-ci s'est toujours révélé très faible levant le bruit de fond de l'échantillon et son étude a dû être abanlonnée.

3. *La différence de potentiel de contact* qui donne directement la ariation de hauteur de barrière (voir Appendice I) [1].

[1] (D. P. C. dans la suite).

Mode opératoire. — L'échantillon placé sous vide est alternativement photodésorbé puis exposé à l'oxygène. Au cours d'une série de mesures l'éclairage sous vide peut modifier la stœchiométrie de l'échantillon.

D'autre part, les conditions de la réadsorption (pression, pureté de l'oxygène, température) sont difficilement reproductibles. Nous avons éliminé partiellement cet inconvénient en mesurant simultanément :

— la conductance et la D. P. C., d'une part,

— la conductance et l'effet de champ d'autre part (les mesures de D. P. C. et d'effet de champ s'excluent mutuellement).

Enfin la loi d'Elovich — ou toute autre loi analogue — indique que la vitesse devient de plus en plus faible au cours de l'adsorption. Une étude de cinétique exige donc des mesures continues sur de longues périodes (24 heures).

Ceci nous a conduit à rendre les mesures automatiques et enregistrables.

Mesure de la D. P. C. — Nous avons utilisé la méthode du condensateur vibrant ou méthode de Kelvin. Elle présente sur la méthode d'optique électronique décrite par Wlerick (19) et sur la méthode de la diode (3) les avantages de ne pas altérer les propriétés de la surface et de pouvoir s'effectuer dans diverses atmosphères.

Le principe de la méthode découle simplement de la définition de la D. P. C. Si nous réalisons un condensateur dont les armatures A et B sont différentes et si nous le chargeons avec une source de tension E, il porte la charge :

$$Q = C(E - V)$$

où V est la D. P. C. entre A et B et ne dépend que de leur nature.

On en déduit immédiatement une méthode de mesure de la D. P. C.

Si on fait vibrer une des armatures la variation de la capacité entraîne une variation de la charge du condensateur donc la circulation dans le circuit d'un courant alternatif. En insérant une résistance il apparaît à ses bornes un signal alternatif qui est évidemment proportionnel à E — V : on ajuste E de façon à annuler ce signal ce qui correspond à :

$$E = V.$$

Evaluons la sensibilité de la méthode : si la capacité varie selon la loi :

$$\frac{1}{C(t)} = \frac{1}{C}(1 + \varepsilon \sin \omega t).$$

La charge Q du condensateur vérifie :

$$\frac{Q}{C}(1 + \varepsilon \sin \omega t) + R\frac{dQ}{dt} = E - V.$$

On en déduit la tension aux bornes de la résistance :

$$R\frac{dQ}{dt} = \frac{E-V}{RC}(1+\varepsilon \sin \omega t) \exp\left(-\frac{1}{RC}\left(t - \frac{\varepsilon \cos \omega t}{\omega}\right)\right) \times \int^t \exp\left(\frac{1}{RC}\left(t' - \frac{\varepsilon \cos \omega t'}{\omega}\right)\right)dt'.$$

Ce qui représente, mis à part des termes décroissants en

$$\exp\left(-\frac{t}{RC}\right)$$

une fonction périodique de pulsation ω.

Cette expression se simplifie si $RC\omega \gg 1$ (Ce qui est le cas $R \simeq 10^{10}$ ohms, $C = 10$ pF — $\omega \simeq 1\,000$). On peut montrer que la composante fondamentale devient :

$$e = \varepsilon(E - V) \sin \omega t.$$

Comme on peut prendre $\varepsilon \simeq 0{,}2$ sans difficulté la sensibilité de la méthode est bonne.

Le calcul qui précède ne tient pas compte de la capacité parasite introduite par le système détecteur branché aux bornes de la résistance. En outre il est difficile d'être à l'abri de couplages parasites (Le bruit de fond de l'amplificateur et de la résistance peuvent être négligés).

En pratique la limite de précision pour ces mesures est de l'ordre du millivolt.

L'une des électrodes est l'échantillon. L'autre électrode doit présenter un travail d'extraction aussi constant que possible. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec du platine.

Réalisation mécanique (fig. 12). — L'électrode de référence est reliée par une tige isolante à un haut-parleur qui la met en vibration à une fréquence d'environ 125 Hz. L'échantillon est posé sur une planche de plexiglas à travers laquelle il est éclairé.

Le système est placé à l'intérieur d'une cloche à vide.

Il faut soigneusement éviter la présence de surfaces diélectriques susceptibles de se charger. Leur influence sur l'électrode mobile crée un signal parasite qui équivaut à une modification apparente de la D. P. C. pouvant atteindre plusieurs volts. Dans ce but le porte-échantillon et le manchon de verre contenant l'appareil sont métallisés et mis à la masse commune.

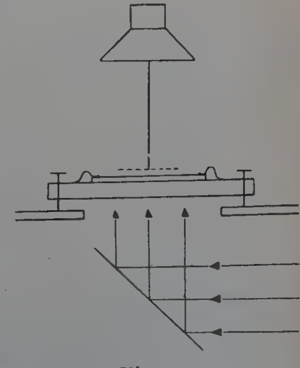


Fig. 12.

Influence des signaux parasites. — Malgré un système de blin-dages en acier il est difficile sinon impossible d'éliminer totalement les couplages parasites entre le haut-parleur et le circuit de mesure. Ces couplages ont deux conséquences :

— la partie du signal parasite en phase avec le vrai signal modifie la D. P. C. apparente d'une valeur constante. Ceci est sans importance si on ne s'intéresse qu'aux variations de la D. P. C. ;

— la partie du signal parasite en quadrature avec le vrai signal ne peut pas être compensée. Si on observe l'annulation avec un oscillos-cope ou un voltmètre on obtient un minimum ce qui fait perdre les avantages de la méthode de zéro.

Cette difficulté peut être éliminée par l'emploi d'une démodulation synchrone sensible à la phase, qui ne détecte pas ces signaux et pro-duit un signal continu qui s'annule en changeant de signe à l'équi-libre.

Montage électrique (fig. 13). — Le signal alternatif à détecter au voisinage de la compensation est faible (quelques microvolts) et est pris aux bornes d'une résistance élevée (10^{10} ohms). Un tube électromètre

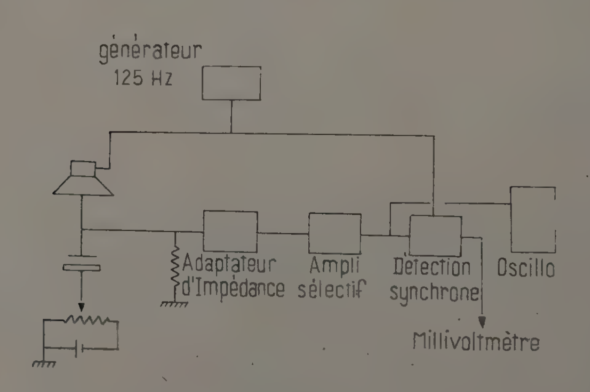


Fig. 13.

monté en amplificateur et un cathode follower abaissent l'impédance à quelques centaines d'ohms ce qui permet le transport du signal et l'attaque d'un amplificateur sélectif standard.

Si on se contente d'une simple mesure on ajuste la tension continue appliquée en observant l'annulation du signal alternatif sur un oscil-loscope ou sur un voltmètre après démodulation synchrone.

Méthode d'auto-équilibrage — Pour rendre la méthode enregistrable il est nécessaire de rendre automatique l'équilibrage. Dans ce but on fait fonctionner le système en contre-réaction totale (fig. 14).

Après amplification le signal subit une détection synchrone :

Si E est la tension continue appliquée pour la compensation et V la D. P. C.

La tension continue après amplification et détection est de la forme G(V — E) et si c'est cette tension qui est utilisée pour l'équilibrage :

$$E = G(V - E)$$

$$E = \frac{G}{G + 1} V$$

et :

$$E \simeq V \quad \text{si} \quad G \gg 1.$$

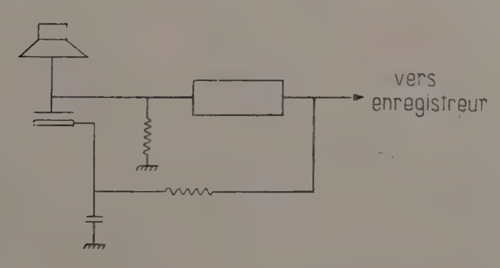


Fig. 14.

Le système s'autoéquilibre et la tension continue aux bornes de la détection est égale à la D. P. C.

La stabilité du système est assurée par un filtrage dans la chaîne de contre-réaction qui ne déphase pas de 180° les très basses fréquences. La solution la plus simple consiste à prendre une seule cellule résistance-capacité à grande constante de temps.

Il est commode d'insérer dans la chaîne de contre-réaction une source de tension auxiliaire. Elle assure une compensation partielle qui permet au système de travailler plus près du zéro et le rend plus sensible à de faibles variations de la D. P. C. (le principe de cette méthode peut être étendu à la mesure de durée de vie ou de vitesse de recombinaison en surface par l'effet photomagnétoélectrique (13)).

Mesure de la conductance de l'échantillon. — Si on se limitait à la mesure et à l'enregistrement de la conductance le problème ne présenterait pas de difficulté.

Si on mesure simultanément la D. P. C. certaines conditions apparaissent :

— la mesure doit s'effectuer en alternatif : en effet, une *ddp* continue aux bornes de l'échantillon modifie apparemment la D. P. C. ;

— les fréquences auxquelles sont mesurées la D. P. C. et la conductance doivent être aussi différentes que possible. La D. P. C. étant mesurée à 125 Hz, nous avons choisi de mesurer la conductance à très basse fréquence (14 Hz).

— les échantillons présentent toujours un léger effet redresseur qui introduit une tension continue aux bornes de l'échantillon et modifie la D. P. C. mesurée. Cet effet est négligeable si la tension appliquée à l'échantillon est assez faible (50 mV).

Dans la mesure de D. P. C l'échantillon est à un certain potentiel par rapport à la masse : il doit être isolé du système détecteur et de la source de tension alternative du point de vue continu.

Le montage adopté est le suivant (fig. 15).

L'échantillon mis en série avec une résistance est attaqué par la tension à 14 Hz. Le signal aux bornes de la résistance amplifié et détecté donne une mesure de la conductance.

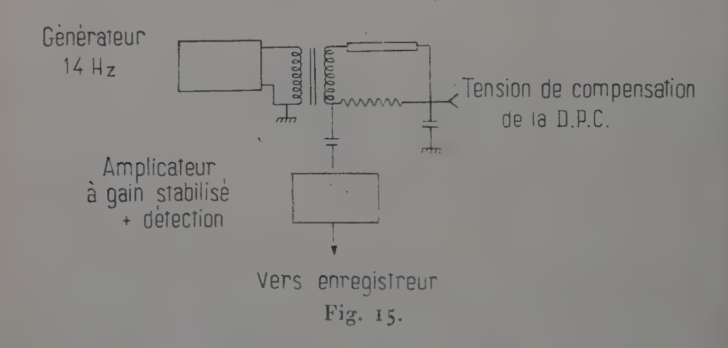


Fig. 15.

L'oscillateur 14 Hz et l'amplificateur doivent être aussi stables que possible.

L'oscillateur est un générateur commercial dont la tension de sortie est fixée par un écrétage à diodes. L'amplificateur est stabilisé par une contre-réaction qui ramène son gain de 10 000 à 100.

Le schéma d'ensemble des mesures de conductance et de D. P. C. est donné figure 16.

Mesure de l'effet de champ. — On forme un condensateur en appliquant sur l'oxyde de zinc une lame de mica dont une face est métallisée (fig. 17). Les variations de la conductance étant faibles l'échantillon est placé dans un bras d'un pont de Wheatstone dont le déséquilibre donne une mesure de l'effet. La conductance est mesurée directement par l'équilibre du pont.

Pour obtenir des mesures correctes, il faut les effectuer sous vide secondaire (au moins 10^{-5} mm de mercure). On évite ainsi que des

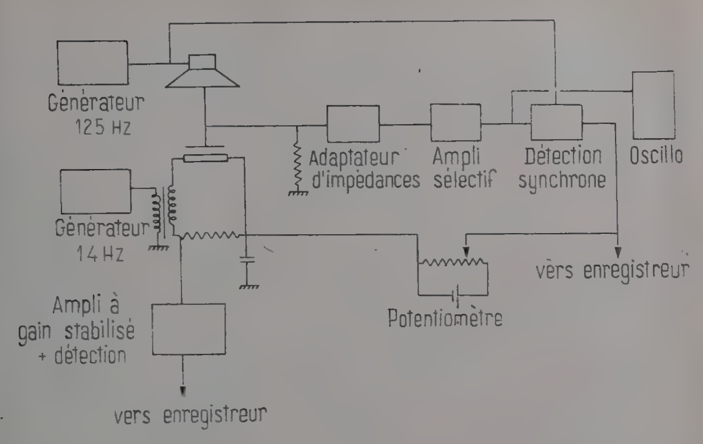


Fig. 16.

effluves amènent des électrons ou des ions sur la surface et modifient ses propriétés de façon appréciable par chimisorption.

Les mesures de cinétique étant déjà effectuées il n'est pas nécessaire d'enregistrer l'effet de champ de façon continue.

Le courant de charge du condensateur peut entraîner un faux signal transitoire qui est éliminé par un montage symétrique de compensation.

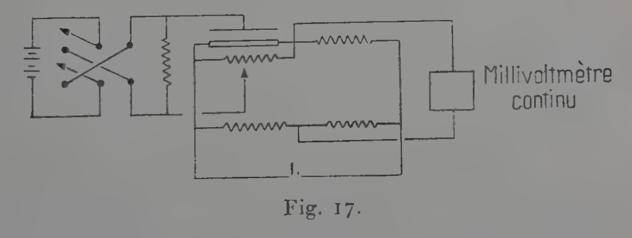


Fig. 17.

CHAPITRE V

Résultats expérimentaux et discussions.

Propriétés de volume de l'échantillon. — La méthode classique d'étude des semi-conducteurs consiste à mesurer la résistivité et la constante de Hall en fonction de la température. Nous avons indiqué dans le chapitre précédent que l'effet Hall n'avait pu être mesuré.

L'étude de la résistivité en fonction de la température doit être effectuée sous vide (10^{-5} mm de Hg) et à température pas trop élevée pour éviter une oxydation ou une décomposition de l'échantillon.

D'autre part une photodésorption préalable est nécessaire : en effet à chaud la désorption n'est pas négligeable et cause une variation de résistance.

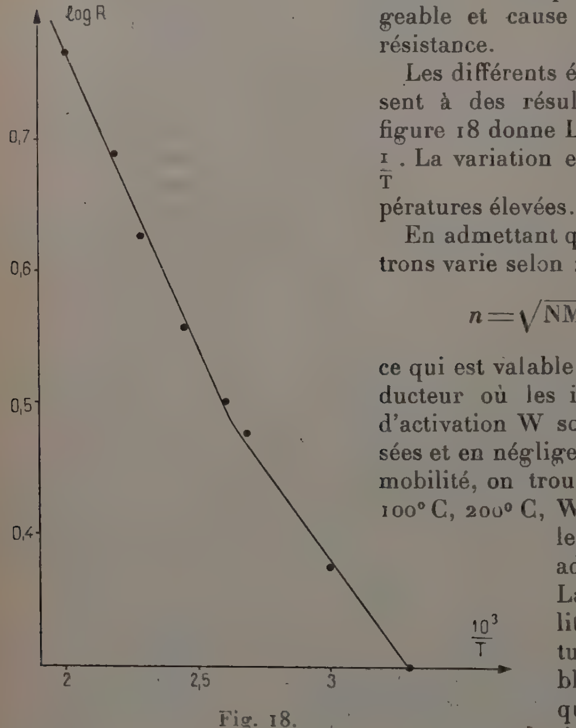


Fig. 18.

Les différents échantillons conduisent à des résultats analogues. La figure 18 donne Log R en fonction de $\frac{1}{T}$. La variation est linéaire aux températures élevées.

En admettant que la densité d'électrons varie selon :

$$n = \sqrt{NM} \exp - \frac{W}{2kT}$$

ce qui est valable dans un semi-conducteur où les impuretés d'énergie d'activation W sont faiblement ionisées et en négligeant les variations de mobilité, on trouve pour l'intervalle 100° C, 200° C, W = 0,16 eV. La valeur généralement admise est 0,20 eV. La variation de mobilité avec la température explique probablement cet écart ainsi que le fléchissement de la courbe aux basses températures. Seules des mesures d'effet Hall permettraient une étude plus précise.

Nous retiendrons que nos échantillons sont des semi-conducteurs d'impuretés dont l'énergie d'ionisation est de l'ordre de 0,2 eV.

Le signe du pouvoir thermoélectrique montre en outre qu'ils sont de type *n*.

Photodésorption et adsorption. — On mesure en fonction du temps la résistance d'un échantillon qui est successivement :

— placé sous vide,
— éclairé,
— exposé à l'air ou à l'oxygène

et le cycle des opérations est répété.

On observe que :

1) A la mise sous vide la résistance de l'échantillon ne varie pas.

2) Dès l'éclairement de l'échantillon la résistance diminue puis tend vers une valeur à peu près stable après un temps — variable avec l'intensité lumineuse — de l'ordre de 1 heure.

3) L'échantillon étant à nouveau dans l'obscurité, la résistance reste constante.

4) A l'introduction d'air ou d'oxygène la résistance augmente, d'abord rapidement, puis reprend sa valeur initiale après un temps assez long (12 à 24 heures).

Les variations observées sont grandes : les valeurs extrêmes de la résistance sont par exemple 20 MΩ et 20 kΩ.

L'effet observé à la rentrée d'air est dû à l'oxygène : la résistance ne varie pas en atmosphère d'azote.

5) Les phénomènes observés ainsi que leur cinétique sont reproductibles d'un cycle à l'autre sauf pour la première photodésorption qui est nettement plus lente si l'échantillon a séjourné longtemps à l'air et dans l'obscurité.

On observe cependant une évolution lente des propriétés de l'échantillon. Après 20 ou 30 cycles, les valeurs extrêmes de la résistance ont diminué. L'échantillon recouvre ses propriétés en quelques semaines d'exposition à l'air ou en quelques heures par recuit à 300°.

6) Nous admettrons que ce phénomène est dû à une modification de la stœchiométrie de ZnO. L'échantillon perd probablement une partie de son oxygène avec apparition de lacunes équivalentes à des niveaux d'impuretés. Cette photodécomposition est importante au cours du premier cycle, puis devient lente au cours des suivants. La régénération des propriétés initiales par séjour à l'air ou par recuit confirme ce point de vue.

Interprétation des mesures de résistance. — Nous devons préciser dans quelle mesure la variation de résistance permet de déterminer la densité d'atomes chimisorbés.

Nous envisagerons d'abord le cas d'un monocristal mince. De même qu'au chapitre premier nous distinguerons trois régions :

1) l'intérieur du semi-conducteur,
2) le début de la région de barrière,
3) la barrière proprement dite.

Dans l'approximation de la barrière parabolique la région 2 est négligée, la région 3 est isolante, la région 1 a sa conductivité normale.

La conductance longitudinale pour l'unité d'aire est :

$$\Sigma = (L - l)\sigma$$

où L et l sont respectivement les épaisseurs de l'échantillon et de l[a] barrière. D'autre part :

$$l = \frac{n_c}{N}$$

d'où :

$$\Sigma = L\sigma - \sigma \frac{n_c}{N}.$$

La conductance est une fonction linéaire du nombre d'atome[s] adsorbés et :

$$\frac{d\Sigma}{dn_c} = -\frac{\sigma}{N}.$$

En fait l'approximation de la barrière parabolique n'est pas essen[tielle.] Nous avons noté que la forme de la barrière est imposée par le[s] propriétés de volume de l'échantillon. Une modification du nombr[e] d'atomes chimisorbés produit une translation de la barrière. Si dl es[t] l'accroissement de son épaisseur :

$$d\Sigma = (\sigma_s - \sigma)dl$$

où σ_s est la conductivité en surface.

Si nous supposons que dans la région superficielle toutes les impu[re]tés sont ionisées (sans faire d'hypothèse sur la région 2) le déplace[-]ment substitue à une tranche d'épaisseur dl de l'intérieur électrique[-]ment neutre, une tranche égale où la densité de charge est :

$$q\rho = qN.$$

La neutralité électrique impose :

$$dn_c = Ndl.$$

D'autre part l'hypothèse qui précède implique :

$$\sigma^s = 0.$$

On en déduit à nouveau :

$$\frac{d\Sigma}{dn_c} = -\frac{\sigma}{N} = -\frac{\mu nq}{N} \qquad (32[...])$$

et Σ est encore une fonction linéaire de n_c si toutes les impuretés son[t] ionisées au voisinage de la surface.

En fait nos échantillons sont formés de microcristaux juxtaposés et i[l] est possible que la résistance soit localisée aux contacts. Ce problème a déjà été envisagé dans le cas des couches minces photoconductrices (PbS) par Petritz (12). La jonction entre deux cristaux se comporte comme une diode. Pour des tensions appliquées assez faibles (ce qu[i] est toujours le cas) on peut définir une résistance de contact $\frac{V}{I}$ qui es[t]

proportionnelle à $\exp \frac{V_s}{kT}$, V_s étant la hauteur de barrière au contact. On peut définir pour l'échantillon une conductivité moyenne :

$$\sigma = qn\mu^*$$

$$\mu^* = \mu \exp\left(-\frac{V_s}{kT}\right)$$

et où μ est un coefficient constant qui a les dimensions d'une mobilité.

La constante de Hall est déterminée par la relation usuelle :

$$R_H = \frac{3\pi}{8} \frac{1}{nqc}$$

et sa mesure permettrait de déterminer l'origine de la résistance.

L'étude de l'effet de champ nous a cependant permis de montrer que c'est bien la résistivité habituelle qui impose la résistance de l'échantillon.

Effet de champ. — L'effet de champ consiste à induire une charge par influence électrostatique dans le semi-conducteur.

Celle-ci est localisée dans les états de surface ou dans la barrière. La condition de neutralité électrique :

$$Q_s + Q_B = 0$$

est remplacée par :

$$Q_s + Q_B = Q_i$$

où Q_i est la charge induite,

Dans le cas de l'oxyde de zinc une variation de Q_s c'est-à-dire de n_c est extrêmement lente. On peut considérer Q_s comme inchangé pendant un certain temps après l'application d'un champ électrique, d'où :

$$dQ_B = dQ_i.$$

Dans le cas d'un monocristal mince on montrerait comme ci-dessus que la variation dQ_B entraîne une translation de la barrière telle que :

$$dQ_B = qNdl$$

d'où :

$$d\Sigma = -\sigma dl = -\sigma \frac{dQ_B}{qN}.$$

Le rapport :

$$\frac{d\Sigma}{dQ_B} = -\frac{\sigma s}{q\Sigma} = -\frac{\mu n}{N}$$

permet de déterminer les variations relatives de μ.

Pour un échantillon formé de monocristaux l'effet de champ modifie

la résistance en changeant la hauteur de barrière pour les contacts voisins de la surface de :

$$V_s = \frac{2\pi Q_B^2}{N\Sigma}$$

on déduit :

$$dV = \frac{4\pi Q_B dQ_B}{N\varepsilon}$$

d'où pour :

$$\sigma = nq\mu \cdot \exp\left(-\frac{V_s}{kT}\right)$$

$$\frac{d\sigma}{dQ_B} = -\frac{4\pi n\mu q_B}{N\varepsilon kT}\exp\left(-\frac{V_s}{kT}\right).$$

En admettant que les charges induites sur les contacts varient proportionnellement à dQ_i, $\frac{d\Sigma}{dQ_i}$ doit varier comme :

$$\exp\left(-\frac{V_s}{kT}\right).$$

Résultats des mesures d'effet de champ. — Les différents échantillons étudiés ont fourni des résultats semblables. Les mesures sont effectuées sous vide secondaire. La variation de résistance est obtenue d'une mesure à l'autre par photodésorption.

Pour un échantillon recuit à l'air on observe au début de la première photodésorption des valeurs croissantes de $\frac{d\Sigma}{dQ_i}$. On obtient par exemple :

R	$d\Sigma/dQ_i$ (cm²/v. s)
3,5 MΩ	0,15
2,3 MΩ	0,19
1 MΩ	0,32
550 kΩ	0,51
270 kΩ	0,87

Après un certain temps d'éclairement le signal devient nettement inférieur au bruit et les mesures ne sont plus possibles.

Le signal (déséquilibre d'un pont de Wheatstone) est proportionnel à $\frac{dR}{R}$ ou $Rd\Sigma$; la variation de R ne permet pas d'expliquer sa diminution. Il faut admettre que $\frac{n}{N}$ décroît de façon importante. D'ailleurs le

mesures d'effet de champ restent impossibles dans les cycles suivants : de même que dans les expériences d'adsorption et de photodésorption, la modification observée est irréversible.

Interprétation. — Au cours de la première photodésorption dans la gamme de mesures indiquées, V_s varie d'au moins 0.2 eV. Le facteur $e^{-\frac{V_s}{kT}}$ diminue d'un facteur 3 000. Si la résistance était déterminée par les contacts entre cristaux on observerait une variation de cet ordre pour $\frac{d\Sigma}{dQ_i}$. *Nous pourrons négliger la nature microcristalline de l'échantillon et le considérer comme un monocristal mince.*

Il reste à interpréter les variations observées pour $d\Sigma/dQ_i$. Nous avons vu que :

$$\frac{d\Sigma}{dQ_i} = -\frac{\mu n}{N} \qquad (32)$$

n est la densité d'électrons libres dans le volume, N la densité d'impuretés donatrices ionisées en surface.

Dans l'approximation de la barrière parabolique et s'il y a un seul niveau d'impuretés N est constant et on devrait avoir :

$$d\Sigma/dQ_i = \text{Cte}.$$

Il est cependant possible qu'il y ait plusieurs types d'impuretés ou des impuretés à plusieurs valences qui s'ionisent successivement et N devient une fonction de la hauteur de la barrière (la barrière serait formée dans ce cas d'une succession d'arcs de paraboles).

D'autre part Schrieffer (14) a montré que l'on doit s'attendre à une variation de la mobilité : dans un échantillon assez mince, les collisions des électrons contre la barrière ne sont pas négligeables. Quand l'épaisseur de barrière s'accroît, l'espace laissé aux électrons libres diminue et la mobilité décroît.

La diminution de $d\Sigma/dQ_i$ après un éclairement prolongé s'interprète aisément par la photodécomposition admise plus haut. L'augmentation de la densité d'impuretés entraîne une diminution de $\frac{n}{N}$ donc de :

$$\frac{\mu n}{N} = \frac{d\Sigma}{dQ_i}.$$

Pour rendre compte de la diminution du rapport signal/bruit il faut supposer que la densité d'impuretés s'est accrue de façon importante — d'un facteur 10 à 100 (selon qu'elles sont totalement ou faiblement ionisées). Notons que dans les cycles suivants les lacunes oxygène seront les impuretés prépondérantes. Elles se comportent comme des niveaux donneurs susceptibles de céder deux électrons.

Étude de la cinétique d'adsorption. — Nous avons prévu au cha pitre (II) une vitesse d'adsorption :

$$\frac{dn_c}{dt} = \alpha \exp\left(-\frac{V_s}{kT}\right). \quad (18$$

Dans le but de vérifier cette loi nous avons mesuré simultanément l conductance et la *ddp* de contact V.

On a d'abord constaté que la présence de vapeur d'eau entraîne de variations importantes de *ddp* de contact sans modification de résis tance. Ces variations sont réversibles à la mise sous vide de l'échan tillon dans l'obscurité. Nous interprétons ce phénomène par un adsorption physique de molécules d'eau dont les dipoles sont orienté par rapport à la surface.

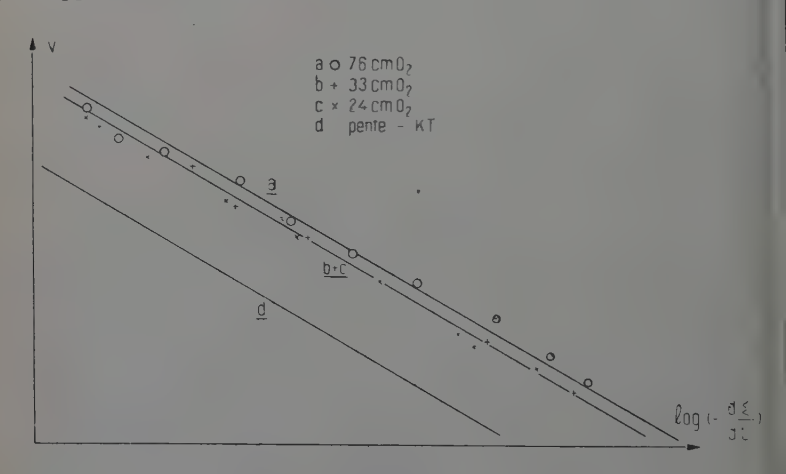


Fig. 19.

Il est nécessaire pour cette étude d'utiliser des gaz parfaitement secs D'autre part, en atmosphère sèche, il est difficile d'empêcher l'accumu lation de charges électriques sur les isolants pendant la durée d'un expérience (de l'ordre de 24 heures). Ces deux difficultés ont longtemp rendu douteux nos résultats. La *ddp* de contact et V_s sont égaux à un constante additive près. Si Σ est une fonction linéaire de n_c, la loi (18 peut s'écrire :

$$V_s = -kT \log\left(-\frac{d\Sigma}{dt}\right) + \text{Cte}.$$

Sur la figure (19) on a représenté V en fonction de $\log\left(-\frac{d\Sigma}{dt}\right)$. Le courbes *a*, *b*, *c* correspondent respectivement à trois expériences succes sives d'adsorption pour un même échantillon, effectuées en atmosphèr

oxygène pur à des pressions respectives de 76, 33 et 24 cm Hg, représente la pente kT. On voit que l'accord avec la théorie est excelnt. Ces expériences ont été reprises sous d'autres pressions d'oxygène ec de l'air sec ou sur d'autres échantillons d'épaisseur et de pureté riables. Pour toutes les mesures effectuées (une cinquantaine envin) l'accord avec la théorie a toujours été observé.

On note un décalage régulier des courbes a, b, c, ceci peut être dû vieillissement de l'échantillon ou à la variation de n_p avec la preson. Une étude quantitative de ce dernier point exigerait la connaisnce de l'isotherme d'adsorption physique.

En toute rigueur on peut s'attendre — ainsi que nous l'avons vu plus ut — à une variation de $\frac{\mu n}{N}$ au cours d'une expérience : les courbes (19) devraient pas être des droites. Mais ce facteur n'intervient que par n logarithme, ce qui a pour effet d'atténuer son influence sur la urbe. En tout cas ses variations ne sont pas considérables (10 à p. 100 au maximum).

Cette expérience confirme bien que c'est la vitesse de capture des ectrons, diminuée par la présence de la barrière qui limite la vitesse chimisorption.

Loi d'Elovich. — Dans l'hypothèse de la variation linéaire de Σ ec n_c la loi d'Elovich peut s'écrire :

$$\frac{d\Sigma}{dt} = a \exp b\Sigma.$$

D après ce qui précède cette loi n'est vérifiée que si la hauteur de bar-

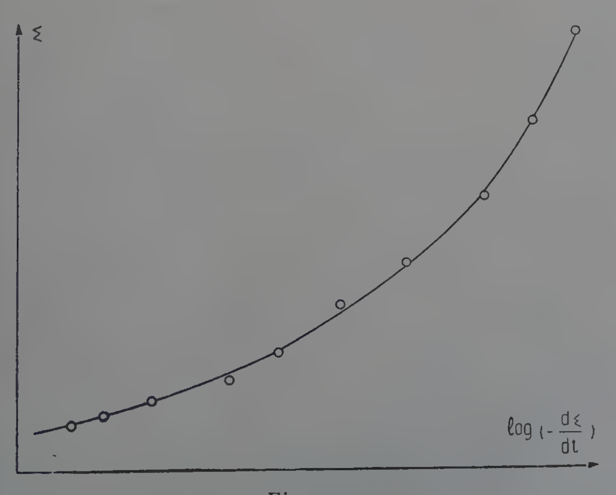


Fig. 20.

rière est une fonction linéaire de n_c (ce qui nécessiterait une densité charge d'espace nulle).

On a représenté sur la figure 20, Σ en fonction de $\log\left(-\frac{d\Sigma}{dt}\right)$, po l'expérience correspondant à la courbe *a* de la figure 20. La loi d'El vich prévoit une variation linéaire. Il y a désaccord total entre théorie et le résultat. Les variations de $\frac{\mu n}{N}$ sont insuffisantes pour exp quer l'écart.

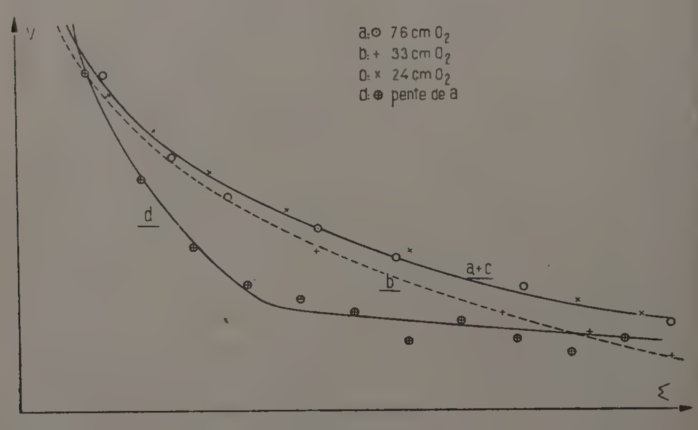


Fig. 21.

Profil de barrière. — La connaissance simultanée de Σ et V perm de déterminer le profil de barrière. La figure (21) représente V en fon tion de Σ (pour les 3 expériences de la figure 20). Les courbes ont u allure parabolique. La courbe *d* représente la pente de la courbe *a* e fonction de l'abscisse.

On obtient une variation linéaire sauf pour les grandes valeurs de où $dV/d\Sigma$ varie beaucoup plus vite que Σ. Ceci est probablement dû a début de l'ionisation d'un niveau d'impuretés assez profond.

Cinétique de photodésorption. — Des mesures analogues ont é effectuées pour la photodésorption. Ces mesures sont particulièreme délicates car les effets photoélectriques et le vide favorisent l'accumul tion de charges sur les isolants. Dans les cas les plus favorables l mesures n'ont pu être poursuivies que pendant 1 heure.

On a représenté sur la figure (22) en (*a*) V_s en fonction de $\log\left(\frac{d\Sigma}{dt}\right)$ en *b* la droite de pente *k*T. La loi (31) est vérifiée de façon acceptabl Ceci permet de négliger l'influence des excitons et montre que désorption est due à l'apparition des trous créés par la lumière.

Nous avons signalé plus haut que la première photodésorption est eaucoup plus lente que les suivantes. Ce résultat peut être interprété si densité de trous à l'intérieur de l'échantillon (éclairé) est plus faible u cours du premier cycle. Ceci est concevable si les défauts (lacunes 'oxygène) peuvent agir comme pièges à électrons. On peut montrer ue leur effet est d'augmenter la densité de trous à éclairement donné.

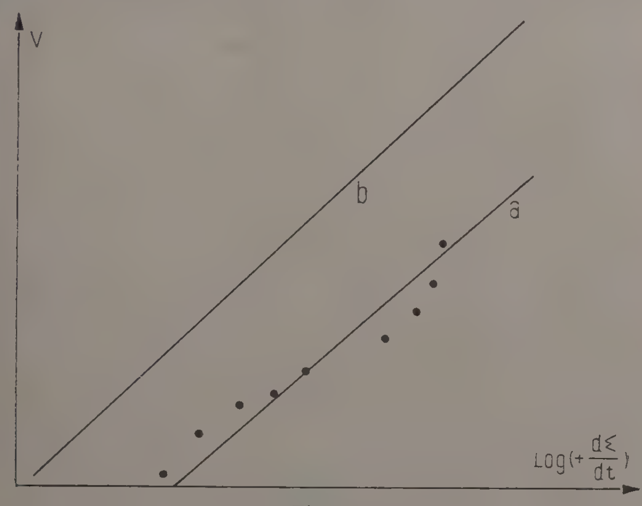


Fig. 22.

Adsorption induite par une effluve. — Une expérience permet de ontrer de façon très directe le rôle de l'échange électronique dans la imisorption et dans la cinétique.

Un échantillon préalablement photodésorbé est mis en atmosphère oxygène à des pressions de 10^{-1} mm de Hg. La chimisorption est trêmement lente. Si on fait jaillir une effluve entre l'échantillon et e contre-électrode on obtient une adsorption complète en quelques nutes. A la pression atmosphérique, l'adsorption est pratiquement stantanée.

L'interprétation en est très simple : la décharge amène les ions oxyne en surface. Les phénomènes sont rapides car la chimisorption exige plus le transfert d'électrons à travers la barrière.

Conclusions. — L'ensemble de ces résultats est interprété de façon venable par la théorie. L'influence de l'atmosphère et l'effet d'une charge prouvent que les variations de résistance observées sont dues ne chimisorption. La vitesse d'adsorption et de photodésorption est gie par la barrière en surface.

APPENDICE I

Tentative de calcul des énergies d'adsorption.

Il serait extrêmement intéressant de connaître les énergies d'adsorp- tion des différents corps sur les semi-conducteurs. Nous donnerons dan ce qui suit une méthode de calcul qui semble valable dans le cas c l'hydrogène.

Un atome d'hydrogène adsorbé à la surface d'un semi-conducteur ten à céder son électron à la bande de valence, ou ce qui revient au même

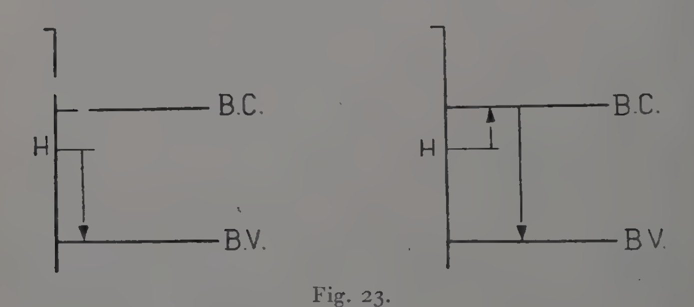


Fig. 23.

capturer un trou. Il est équivalent pour le calcul de l'énergie d'adsorp tion de supposer que l'électron est d'abord émis dans la bande d conduction puis repasse à la bande de valence. La variation d'énergi mise en jeu dans la seconde transition est la largeur de bande interdit (fig. 23). Cet artifice nous permet de considérer le potentiel d'inter action H^+ — électron, beaucoup plus simple que le potentiel H — trou

Potentiel auquel est soumis l'électron. — Nous devons considére les potentiels suivants (fig. 24).

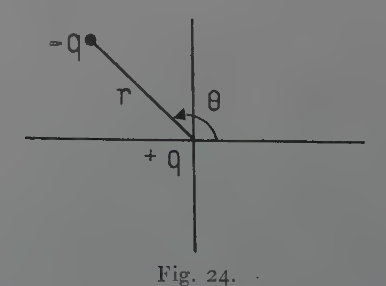


Fig. 24.

1. **L'interaction coulombienne H^+ — électron,** modifiée par la polarisation du cristal créée par H^+. L'énergie potentielle est :

$$V_1 = -\frac{2q^2}{\varepsilon+1}\frac{1}{r}.$$

2. **L'interaction de l'électron avec les charges qu'il induit sur le cristal.** — On peut montrer que celles-ci équivalent à une charge image :

$$q\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+1} \qquad \text{si l'électron est à l'extérieur,}$$

$$q\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon(\varepsilon+1)} \qquad \text{s'il est à l'intérieur,}$$

d'où les potentiels correspondants :

$$V_e = -\frac{q^2}{4}\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+1}\frac{1}{h}$$

$$V_i = -\frac{q^2}{4}\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon(\varepsilon+1)}\frac{1}{h},$$

si l'électron est à la distance h de la surface (les zéros d'énergie sont pris pour l'électron à l'infini dans le vide ou dans le cristal selon le cas).

Les expressions de V_e et V_i divergent pour $h \to 0$.

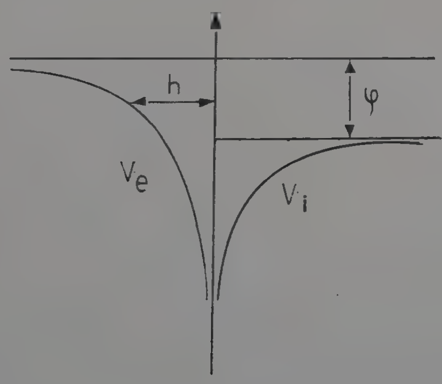


Fig. 25.

Nous remplacerons dans les expressions de V_e et V_i, h par $h + a$ où a a le sens d'une distance minimum d'approche. Cette approximation est analogue à celle utilisée par Schottky pour l'étude de l'émission thermoélectronique.

D'autre part, en choisissant l'origine des énergies pour une charge à l'infini dans le vide, on doit obtenir $V_i \to -\varphi$ pour $h \to \infty$. φ désignant l'affinité électronique du cristal.

On prendra (fig. 25).

$$V_e = -\frac{q^2}{4}\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 1}\frac{1}{h + a}$$

$$V_i = -\frac{q^2}{4}\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon(\varepsilon + 1)}\frac{1}{h + a} - \varphi.$$

La continuité du potentiel pour $h = 0$ détermine a :

$$a = \frac{q^2}{4\varphi}\frac{(\varepsilon - 1)}{\varepsilon(\varepsilon + 1)^2}.$$

3. **L'interaction de l'électron avec les atomes du cristal.** — Nous admettrons que celle-ci est exprimée :

— en assimilant l'électron dans le cristal à un électron libre ;
— en introduisant l'affinité électronique ;
— en exprimant les effets de polarisation par la constante diélectrique.

On devrait en fait distinguer deux constantes diélectriques :
— pour l'interaction coulombienne H^+ — électron et dans la relation entre a et φ c'est la constante diélectrique statique qui intervient ;
— pour le potentiel dû aux charges images, l'électron étant en mouvement rapide, seule la polarisabilité électronique du cristal intervient. On devrait prendre une constante diélectrique plus faible.

Un problème analogue se pose pour le calcul de l'énergie d'ionisation des impuretés dans les semi-conducteurs.

D. Curie (4) a montré qu'il était possible dans ce cas d'utiliser une constante diélectrique moyenne. Nous admettrons qu'il en est de même dans ce problème.

Calcul de l'énergie. — Nous utiliserons la méthode variationnelle qui consiste à minimiser :

$$E = \frac{\int \psi . H\psi . d\tau}{\int \psi^2 \, d\tau}$$

où $H = -\Delta + V$ avec la convention $\frac{\hbar^2}{2m} = 1$:

$$V = V_i + V_e \qquad \text{où} \qquad V = V_i + V_i.$$

Nous utiliserons comme fonction d'essai :

$$\psi = f[r(1 - Az)] \quad z = \cos\theta.$$

Le problème ayant une symétrie de révolution :

$$\Delta\psi = \left(\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\psi$$

$$\Delta\psi = (1 - 2Az + A^2)f'' + \frac{2}{r}f'$$

d'où :

$$-E = \frac{\int f\left[f''(1 - 2Az + A^2) + \frac{2}{r}f' - Vf\right]r^2drdz}{\int f^2r^2drdz}.$$

En prenant comme variables indépendantes z et $u = r(1 - Az)$ et après intégration sur :

$$-E = \frac{\int f\left[\alpha f'' + 2\alpha\frac{f'}{u} + \beta f + \gamma\frac{f}{u} + f\varphi(u)\right]u^2du}{\eta\int f^2u^2du}$$

où :

$$\alpha = \frac{2}{1 - A^2} \qquad \beta = \frac{\varphi}{2}\frac{2 - A}{(1 - A)^2}$$

$$\gamma = \frac{4}{1 - A^2}\frac{q^2}{\varepsilon + 1} \qquad \eta = \frac{2}{(1 - A^2)^2}$$

$$\varphi(u) = \frac{q^2}{4}\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 1}\left(\frac{1}{\varepsilon}\frac{A}{1 - A}\frac{1}{u} + \frac{1}{\varepsilon}\frac{u - Aa}{u^2}\log\left(1 + \frac{u}{a(1 - A)}\right)\right.$$
$$\left. - \frac{A}{1 + A}\frac{1}{u} + \frac{u + Aa}{u^2}\log\left(1 + \frac{u}{a(1 + A)}\right)\right).$$

En formant :

$$-E' = -\frac{\eta}{\alpha}E - \frac{\beta}{\alpha} = \frac{\int f\left[f'' + \frac{2f'}{u} + \frac{\gamma}{\alpha}\frac{1}{u} + \frac{1}{\alpha}\varphi(u)\right]fu^2du}{\int f^2u^2du}$$

on est ramené au problème d'une particule dans le potentiel central :

$$-\left(\frac{\gamma}{\alpha}\frac{1}{u} + \frac{1}{\alpha}\varphi(u)\right).$$

Etant donné la forme compliquée de $\varphi(u)$ il n'est pas question de déterminer directement f.

Nous prendrons :

$$f = \exp\left(-\frac{\mu u}{a_0}\right)$$

où a_0 = rayon de l'orbite de Bohr $= \frac{2}{q^2}$ avec la convention $\frac{\hbar^2}{2m} = 1$.

On posera :

$$R = \text{Constante de Rydberg} = \frac{q^2}{2a_0}$$

$$\theta = \frac{2a}{a_0} = \frac{R}{\varphi}\frac{(\varepsilon - 1)^2}{\varepsilon(\varepsilon + 1)}.$$

On obtient :

$$-\frac{E'}{R} = -\mu^2 + \frac{\mu}{4}$$
$$\left\{C + (1 - A^2)\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 1}\left[(1 - \theta\mu)\exp\theta\mu(1 + A)\int_{\theta\mu(1+A)}^{\infty}\frac{1}{x}e^{-x}dx\right.\right.$$
$$\left.\left. + \frac{1 - \theta\mu}{\varepsilon}\exp\theta\mu(1 - A)\int_{\theta\mu(1-A)}^{\infty}\frac{e^{-x}}{x}dx\right]\right\}.$$

où :

$$C = \frac{16}{\varepsilon(\varepsilon+1)} + (1-A^2)\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon(\varepsilon+1)}\left[1+\frac{1}{\varepsilon}+\frac{2A}{\varepsilon(1-A)}-\frac{2A}{1+A}\right].$$

Si E_1 désigne l'énergie de l'état de surface rapportée à la bande de conduction :

$$\frac{E_1}{R} = -\frac{E}{R} - \frac{\varphi}{R} = -(1-A^2)\frac{E'}{R} - \frac{1}{4\theta}\frac{(\varepsilon-1)^2}{\varepsilon(\varepsilon+1)}(2+A)(1-A)^2.$$

Les calculs numériques ont été faits pour :

$$\varepsilon = 7 \qquad \theta = 3.$$

Ce qui correspond à $\varphi = 2{,}9$ eV.
On trouve le minimum de E pour :

$$A = 0{,}5 \qquad \mu = 0{,}27$$

et :

$$E_1 = 0{,}038\,R = 0{,}51 \text{ eV}.$$

On obtient un état relativement proche de la bande de conduction avec un ordre de grandeur raisonnable.

Une étude plus détaillée semble superflue : on possède actuellement trop peu de résultats expérimentaux sur les valeurs de E_1, φ, ε pour contrôler les valeurs calculées.

APPENDICE II

Interprétation des mesures de D. P. C.

Origine de la D. P. C. — Si nous formons un condensateur dont les armatures A et B sont de nature différente et si nous le court-circuitons, il porte une charge :

$$Q = CV$$

où V ne dépend que de la nature et de l'état des surfaces de A et B et est par définition leur D. P. C.

Ce phénomène peut être interprété de façon assez simple.

On sait que pour extraire un électron d'un conducteur il faut fournir une certaine énergie. De façon plus précise le travail d'extraction W est l'énergie d'un électron au repos au voisinage du conducteur rapportée au niveau de Fermi dans celui-ci.

L'électron doit être supposé assez éloigné de la surface pour que

l'effet du cristal ait atteint sa limite et assez proche pour éviter les influences extérieures.

Considérons maintenant deux conducteurs A et B de nature différente, initialement neutres et suffisamment éloignés (au sens qui précède). L'énergie potentielle d'un électron est la même au voisinage des deux surfaces et comme les travaux d'extraction sont différents, les niveaux de Fermi ne sont pas confondus (fig. 26 et 27).

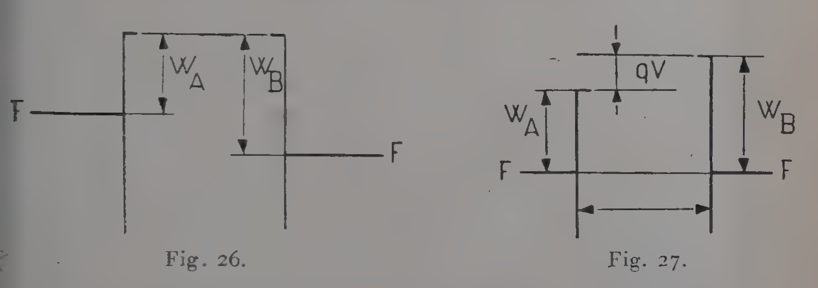


Fig. 26. Fig. 27.

Si par un moyen quelconque nous permettons l'échange d'électrons entre A et B ils vont passer de A vers B où le niveau de Fermi (potentiel chimique) est le plus bas.

Les charges maintenant portées par A et B créent une *ddp* donc une différence d'énergie potentielle pour les électrons qui tend à rapprocher les niveaux de Fermi. L'équilibre est atteint lorsque ceux-ci sont confondus et la *ddp* est alors :

$$V = \frac{1}{q}(W_B - W_A).$$

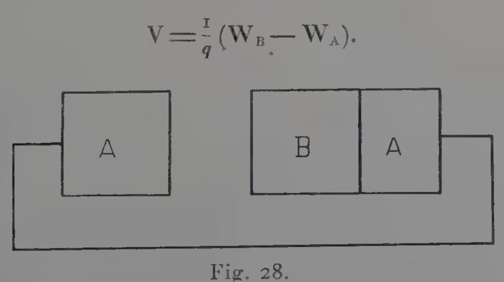


Fig. 28.

La charge par unité d'aire est :

$$= \frac{1}{4\pi}\frac{V}{l} = CV.$$

En pratique l'échange d'électrons est assuré par une liaison métallique et il apparaît également des charges au contact. Dans ce cas les résultats qui précèdent sont encore valables :

Supposons pour simplifier la disposition des conducteurs de la figure 28. Si B est suffisamment épais pour que l'intérieur ne soit pas

affecté par les barrières au contact A, B et en surface, le champ électrique doit y être nul. Ceci n'est possible que si les surfaces en regard portent des charges opposées et on est ramené aux conditions précédentes.

Dans la méthode de Kelvin on compense la *ddp* V par une source de tension E. La charge devient :

$$Q = C(V - E)$$

et s'annule pour :

$$V = E.$$

La mesure de la D. P. C. fournit donc les différences entre les niveaux d'extraction.

Dans la suite nous désignerons par W_1 l'affinité électronique, c'est-à-dire l'énergie d'un électron au repos au voisinage d'un conducteur, rapportée au bas de la bande de conduction. Cette énergie est une grandeur caractéristique du cristal (au même titre que les distances entre les différentes bandes).

Nous envisageons maintenant un certain nombre de cas possibles.

Cas d'un métal parfaitement propre (fig. 29). — La distance du niveau de Fermi à la bande de conduction W_F dépend peu de la température. Il en ira de même pour le travail d'extraction :

$$W = W_1 - W_F.$$

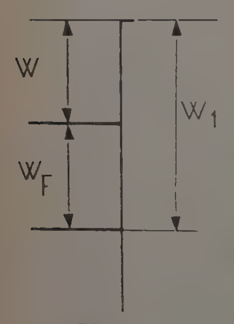


Fig. 29.

On peut expérer que les métaux auront un travail d'extraction constant et reproductible à condition que leur surface soit non oxydée et propre (Si le métal est oxydé on mesure le travail de sortie de l'oxyde). C'est ce qui justifie l'intérêt du platine comme électrode de référence (une autre technique assez discutable consiste à utiliser des métaux particulièrement sales en admettant qu'ils n'évoluent plus).

Influence des atomes adsorbés physiquement. — Un atome adsorbé physiquement se polarise sous l'influence de la surface. Il en résulte un feuillet électrostatique dont la travervée correspond à une variation d'énergie $\mu\nu q . 4\pi$. S'il y a ν atomes de moment dipolaire μ par unité d'aire. En général cet effet est faible (8). Mais pour des molécules polaires l'effet peut être grand :

— la présence d'un moment dipolaire augmente l'énergie d'adsorption, donc le nombre de molécules adsorbées ;

— le dipole s'oriente perpendiculairement à la surface.

En supposant 10^{14} molécules d'eau par centimètre carré portant le moment dipolaire $\mu = 1.84\ 10^{-18}$ ues on calcule :

$$V = 0{,}69\ V$$

cet effet est loin d'être négligeable. On observe bien que les mesures ne sont reproductibles et en accord avec la théorie que si l'atmosphère est sèche.

Cas d'un semi-conducteur sans barrière de surface. — Nous avons $W = W_1 + W_F$, W varie comme W_F et dépend fortement de la température et de la pureté du semi-conducteur (fig. 30).

Cas d'un semi-conducteur présentant une barrière de surface :

$$W = W_1 + V + W_F.$$

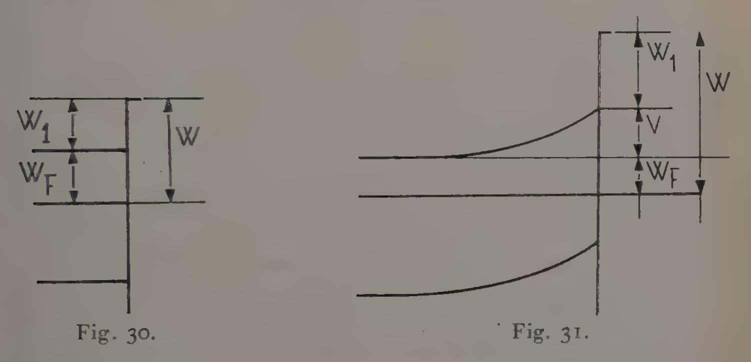


Fig. 30.

Fig. 31.

On voit que la mesure de W donne une mesure de la hauteur de barrière (fig. 31).

Cas d'une surface hors d'équilibre. — Supposons que la surface ne soit pas en équilibre avec l'intérieur du semi-conducteur. C'est le cas par exemple d'une surface en cours de chimisorption ou d'une surface éclairée.

Supposons en outre le contact métal semi-conducteur suffisamment éloigné pour qu'il y ait équilibre en ce point. Le niveau de Fermi y est uniforme comme si tout le système était en équilibre. Près de la surface on ne peut plus définir de niveau de Fermi mais on peut suivre l'énergie potentielle d'un électron dans la bande de conduction. Dans ces conditions le travail de sortie rapporté au niveau de Fermi à l'intérieur se définit comme ci-dessus $W = W_1 + V + W_F$ et il donne toujours une mesure de la hauteur de barrière.

Si l'équilibre au contact métal semi-conducteur n'est pas réalisé on

ne peut plus rien dire de simple ; il faut définir si possible des quasi-niveaux de Fermi dans le semi-conducteur et étudier leur raccordement avec le niveau de Fermi dans le métal.

Enfin des phénomènes de diffusion de paires électron-trou peuvent créer une chute de potentiel électrique dans le semi-conducteur (Effet Dember). Cette correction est négligeable dans nos mesures où les courants de diffusion sont extrêmement faibles.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Au cours de ce travail nous avons étudié en détail la chimisorption de l'oxygène sur l'oxyde de zinc.

Dans la partie théorique nous avons précisé la théorie d'Aigrain et Dugas de l'équilibre de chimisorption. Les résultats obtenus permettent de tenir compte de la densité d'atomes adsorbés physiquement et de la température. Nous avons d'autre part étudié les problèmes de cinétique d'adsorption et de photodésorption. On prévoit que c'est en général la présence de la barrière de Schottky qui régit la vitesse.

La partie expérimentale a principalement porté sur les études de cinétique.

La chimisorption est étudiée en fonction des modifications qu'elle apporte aux propriétés électriques de l'échantillon. Les mesures de conductance et de *ddp* de contact déterminent respectivement la densité d'atomes chimisorbés et la hauteur de barrière.

La durée des expériences nous a conduit à rendre automatique et enregistrable ces mesures,

Les résultats expérimentaux sont en bon accord avec la théorie. En particulier les lois prévues pour la cinétique sont très bien vérifiées. La loi d'Elovich apparaît comme une approximation seulement valable dans des intervalles peu étendus.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Aigrain et Dugas. — *Z. Elektrochem.*, 1952, **56**, 363.
(2) Bevan et Anderson. — *Disc. Farad. Soc.*, 1950, **8**, 238.
(3) Bourion. — *J. Phys. Rad.*, 1951, **12**, 930.
(4) D. Curie. — *J. Phys. Rad.*, 1952, **17**, 16.
(5) Elovich. — *Zhur. Fir. Khim. S. S. S. R.*, 1939, **13**, 1761.
(6) Germain. — *C. R. Acad. Sci.*, 1954, **238**, 236; 345.
(7) Engel et Hauffe. — *Z. Elektrochem.*, 1952, **56**, 366.
(8) Kingston. — *Journ. Appl. Phys.*, 1955, **26**, 718.

(9) MIGNOLET. — *Disc. Farad. Soc.*, 1950, **8**, 574.
(10) MILLET. — *Photoconductivity Conference*. Édité par Wiley, 287.
(11) MOLLIVO. — *Photoconductivity Conference*. Édité par Wiley, 509.
(12) PETRITZ. — *Phys. Rev.*, 1956, **104**, 1508.
(13) C. RIGAUX et THUILLIER. — *Journ. of Electr. and Control*, **4**, 175.
(14) SCHRIEFFER. — *Phys. Rev.*, 1955, **97**, 641.
(15) SHOCKLEY. — *Phys. Rev.*, 1936, **56**, 317.
(16) TAMUR. — *Ph. Zeit. Sowjetunion*, 1932, **1**, 733.
(17) TERENINE. — *Soviet Physics. Doklady*. Trad. américaine, vol. **2**, n° 1.
(18) WEISZ. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 1483.
(19) WLERICK. — *Thèse Paris*, 1954.
(20) ZELDOVICH et ROGINSKY. — *Acta Physica*, 1934, **1**, 449.

Imprimé avec les *Annales de Physique*. Le Gérant : G. MASSON.

DÉPÔT LÉGAL : 1960, 3e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 3380, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 4125. — 7-1960.

RECHERCHES SUR LES PROPRIÉTÉS OPTIQUES, LA STRUCTURE ET L'ÉVOLUTION DES COUCHES MINCES SOLIDES (1)

Par M. TROMPETTE

INTRODUCTION

Depuis longtemps déjà, on a étudié les propriétés optiques des cou-
:hes minces absorbantes déposées sur un support transparent. Ces tra-
vaux ont été faits, soit dans un but pratique, en vue de l'utilisation de
elles couches dans des appareils d'optique (2), soit dans un but théori-
que, en vue de la vérification de la théorie électromagnétique de la
umière appliquée aux métaux (6).

Les premiers travaux ont été faits, en général, sur des couches pré-
parées par voie chimique. Ce procédé de préparation des couches est
ujourd'hui pratiquement abandonné dans les laboratoires, il a été
emplacé par la projection cathodique et surtout par l'évaporation ther-
nique. Cette dernière méthode est la plus employée actuellement car,
n raison du vide poussé qui règne dans l'enceinte où s'effectue la pro-
ection, la nature du dépôt est plus voisine de celle du corps dont on
st parti.

Les propriétés optiques des couches minces ainsi obtenues sont fonc-
ion, pour une masse donnée de métal déposé, d'un grand nombre de
ariables. Elles dépendent principalement :

1) de la nature du support et de sa température pendant la projec-
ion ;

(1) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université d'Aix-Mar-
eille pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences physiques et soutenue
 14 février 1959 devant la Commission d'examen.

2) de la pression à l'intérieur de l'enceinte ;
3) de la température du creuset et de la vitesse de formation du dépôt.

D'autre part, elles évoluent avec le temps dans le vide même où l'évaporation a eu lieu. L'entrée de l'air dans l'enceinte les modifie aussi. L'action de l'air peut être soit mécanique (recristallisation, modification de structures, etc.), soit chimique (oxydation, adsorption, etc.). Il est donc nécessaire de préparer et d'étudier les couches en fixant le plus grand nombre possible de paramètres.

Pour déterminer les constantes optiques des couches très minces, les premiers chercheurs ont supposé que la masse volumique du métal en couches minces était égale à celle du métal massif. Une telle hypothèse non conforme à la réalité conduit, comme l'a montré D. Malé (12), à des erreurs qui peuvent être très importantes. De ce fait, il était nécessaire de reprendre les déterminations faites antérieurement.

Je me suis proposé dans le présent travail :

1) de déterminer simultanément les épaisseurs et les constantes optiques de couches très minces de divers métaux.

Pour cela j'ai mesuré, avec précision, en incidence normale, les facteurs de transmission T, les facteurs de réflexion côté air R et côté support R′ et les changements de phase $\varphi_{r'}$ correspondant à la réflexion côté support, de couches d'épaisseurs massiques [1] inférieures à une centaine de millimicrons.

J'ai essayé de mettre en évidence une anisotropie possible des couches très minces d'argent en mesurant en incidence oblique les facteurs de transmission T et de réflexion R ;

2) d'étudier l'action de l'air sur les propriétés optiques des couches.

Pour ces recherches j'ai réalisé un évaporateur permettant de faire les mesures sous vide en incidence normale des facteurs de transmission et de réflexion et du changement de phase à la réflexion, côté support $\varphi_{r'}$. J'ai ainsi étudié l'action de l'air, à la température ordinaire, sur des couches très minces d'argent, métal peu oxydable, et sur des couches de sodium, thallium, calcium et plomb, métaux très oxydables. Une telle étude ne paraît avoir été abordée jusqu'ici que par un petit nombre d'auteurs parmi lesquels on peut citer Jagesberger et Schmid (8), M. Perrot et ses élèves (18) (19) (20).

[1] L'épaisseur massique est l'épaisseur qu'aurait la couche si la masse volumique du métal en couche mince était la même que celle du métal massif. Une telle épaisseur, déduite d'une pesée, peut être très différente de l'épaisseur de la couche comme nous le verrons pour l'Ag, le Pb et le Pd. Cette « épaisseur » constitue néanmoins un repère commode pour étudier les propriétés des couches.

PREMIÈRE PARTIE

I. Expression des facteurs de réflexion et de transmission.

Ces expressions sont connues depuis fort longtemps aussi on se bornera ici à l'énoncé des hypothèses et des résultats. Pour cela on utilisera les mêmes notations que P. Rouard (26).

On considère les milieux comme homogènes et isotropes, séparés par des surfaces planes et parallèles. On suppose les ondes électromagnétiques sinusoïdales, planes, monochromatiques et polarisées rectilignement. Elles sont caractérisées par leur longueur d'onde dans le vide λ, par un vecteur champ électrique E et par un vecteur champ magnétique H, liés par les équations de Maxwell écrites dans le système de Gauss :

$$\text{rot}\,\overrightarrow{\mathrm{H}} = \frac{\varepsilon}{c}\frac{\delta\overrightarrow{\mathrm{E}}}{\delta t} \qquad (1) \qquad\qquad \text{rot}\,\overrightarrow{\mathrm{E}} = -\frac{\mu}{c}\frac{\delta\overrightarrow{\mathrm{H}}}{\delta t}\,. \qquad (2)$$

Dans tout ce qui suit on pose $\mu = 1$ et $n^2 = \varepsilon$; n est l'indice absolu du milieu considéré et ε sa constante diélectrique.

On considère (fig. 1) trois milieux séparés par des plans parallèles. Soit oz la direction de propagation de l'onde incidente dans le cas de l'incidence normale, le plan oxy perpendiculaire à oz est le plan de séparation des milieux 0 et 1 qui sont respectivement l'air (ou le vide) et la couche mince de métal. Le milieu 2 est le support transparent qui, dans certaines de nos expériences, était en quartz cristallin d'axe optique parallèle à oz. Les indices correspondant à chaque milieu sont : $n_0 = 1$, $n_1 = \nu_1 - j\varkappa_1$ et $n_{2,0}$ = indice ordinaire du quartz (réel). Si a_0 est l'amplitude du champ électrique de l'onde incidente dans le premier milieu, b_0 l'amplitude du champ électrique de l'onde réfléchie dans ce milieu, on obtient une relation entre a_0 et b_0 en écrivant les équations de passage à travers les surfaces de séparation des différents milieux. On obtient l'expression :

Fig. 1.

$$\frac{b_0}{a_0} = \frac{r_1 e^{2jp_1} + r_2}{r_1 r_2 + e^{2jp_1}} \qquad (3)$$

avec :

$$j = \sqrt{-1} \qquad r_1 = \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1} \qquad r_2 = \frac{n_1 - n_{2,0}}{n_1 + n_{2,0}} \qquad p_1 = \frac{2\pi n_1 d_1}{\lambda}\,.$$

Le facteur de réflexion côté air est donné par le carré du module de l'expression (3) : $$R = \left| \frac{b_0}{a_0} \right|^2 .$$

Si a_2 est l'amplitude de l'onde transmise dans le troisième milieu on a pour le facteur de transmission T :

$$T = \frac{n_{2,0}}{n_0} \left| \frac{a_2}{a_0} \right|^2 \quad (4)$$

avec : $$\frac{a_2}{a_0} = \frac{(1 + r_1)(1 + r_2) e^{jp_1} e^{jp_2}}{r_1 r_2 + e^{2jp_1}} \quad (5)$$

où : $$p_2 = 2\pi n_{2,0} \frac{d_1}{\lambda} .$$

Pour obtenir le facteur de réflexion côté support R′, il suffit de changer le sens de propagation de la lumière et de remplacer dans l'expression de R_1, r_1 par $-r_2$ et r_2 par $-r_1$.

En incidence oblique, il y a lieu de considérer séparément les composantes du champ électrique perpendiculaire et parallèle au plan d'incidence. Pour la composante perpendiculaire, $R_\perp$ il n'est pas nécessaire de tenir compte de l'anisotropie du support et la formule (3) reste valable avec les valeurs suivantes de $r_{1\perp}$, $r_{2\perp}$ et p_1 :

$$r_{1\perp} = \frac{n_0 \cos i_0 - n_1 \cos i_1}{n_0 \cos i_0 + n_1 \cos i_1} \quad (6)$$

$$r_{2\perp} = \frac{n_1 \cos i_1 - n_{2,0} \cos i_2}{n_1 \cos i_1 + n_{2,0} \cos i_2} \quad (7)$$

$$p_1 = 2\pi n_1 \frac{d_1}{\lambda} \cos i_1 . \quad (8)$$

Pour le calcul de $R_\parallel$, il est nécessaire de tenir compte de l'anisotropie du support. Pour cela il suffit d'expliciter les formules établies par P. Bousquet (3) dans le cas très général d'une lame et d'un support anisotropes. Ici encore l'expression (3) reste valable, mais il faut employer les coefficients de Fresnel suivants :

$$r_{1\parallel} = \frac{n_0 \cos i_1 - n_1 \cos i_0}{n_0 \cos i_1 + n_1 \cos i_0} \quad (9)$$

$$r_{1\parallel} = \frac{n_1 \sqrt{n_{2,e}^2 - n_1^2 \sin^2 i_1} - n_{2,e} n_{2,0} \cos i_1}{n_1 \sqrt{n_{2,e}^2 - n_1^2 \sin^2 i_1} + n_{2,e} n_{2,0} \cos i_1} \quad (10)$$

avec $n_{2,0}$ = indice ordinaire du quartz,
et $n_{2,e}$ = indice extraordinaire principal,
p_1 reste donné par (8).

II. Détermination des constantes optiques.

Cas général : couches d'épaisseurs quelconques. — On voit dans les formules du paragraphe précédent que les indices figurent, dans les expressions donnant T, R et R′, à la fois dans r_1, r_2 et les

exponentielles. De ce fait, le calcul direct des constantes optiques est assez difficile. Ce problème a cependant été résolu récemment par H. Schopper (34). Cet auteur écrit les expressions complexes $\mathcal{R}$, $\mathcal{R}'$ et $\mathcal{T}$ des coefficients de réflexion et de transmission mesurés de la couche sous les formes suivantes :

$$\left.\begin{aligned}\mathcal{R} &= A_r e^{j\varphi_r} = \frac{-e^{2j\gamma}(r_2 + r_1 e^{2jp_1})}{r_1 r_2 + e^{2jp_1}}\\ \mathcal{R}' &= A_{r'} e^{j\varphi_{r'}} = \frac{-(r_1 + r_2 e^{2jp_1})}{r_1 r_2 + e^{2jp_1}}\\ \mathcal{T} &= A_t e^{j\varphi_t} = \frac{e^{j\gamma} e^{jp_1}(1 + r_1)(1 + r_2)}{r_1 r_2 + e^{2jp_1}}\end{aligned}\right\} \qquad (11)$$

avec :

$$\gamma = 2\pi n_0 \frac{d_1}{\lambda}.$$

φ_r, $\varphi_{r'}$ et φ_t étant les changements de phase que l'on mesure en comparant le faisceau transmis ou réfléchi par la couche avec un faisceau transmis ou réfléchi par le support nu.

Les trois équations (11) permettent de calculer d_1 et n_1 si on connaît A_r, $A_{r'}$, A_t, φ_r, $\varphi_{r'}$ et φ_t. On obtient :

$$\left.\begin{aligned}e^{-2jp_1} &= -\frac{\mathcal{R}' + r_2}{r_1(1 + r_2\mathcal{R}')}\\ \frac{n_1^2}{n_{2,0}} &= \frac{n_{2,0}^2(1 - \mathcal{R}')^2\mathcal{R} + n_0\mathcal{T}^2[n_0 - n_{2,0}(1 - \mathcal{R}')]}{n_{2,0}\mathcal{R}(1 + \mathcal{R}')^2 - \mathcal{T}^2[n_{2,0} - n_0(1 + \mathcal{R}')]}\end{aligned}\right\} \qquad (12)$$

La méthode de Schopper nécessite donc la connaissance des deux facteurs de réflexion, du facteur de transmission et des trois changements de phase correspondants. Comme les mesures de changements de phase, et en particulier du changement de phase par transmission, sont toujours délicates, j'ai préféré employer la méthode de D. Malé (12) qui nécessite seulement 3 mesures de grandeurs indépendantes. On peut utiliser T, R et R′ ou remplacer un de ces facteurs par un changement de phase facile à mesurer. Il est même recommandé d'avoir quatre ou cinq de ces grandeurs indépendantes afin de vérifier si les hypothèses faites (lame homogène et séparée par deux plans parallèles) sont justifiées. Rappelons rapidement cette méthode. On trace un réseau de courbes théoriques donnant R, R′, T, φ_r, $\varphi_{r'}$ et φ_t en fonction de l'angle de phase $\delta = 800\,\nu\frac{d}{\lambda}$ exprimé en grades, pour différentes valeurs de l'indice de réfraction ν et de l'indice d'extinction $\varkappa$. Partant ensuite de la valeur de T obtenue expérimentalement pour une certaine couche mince, on lit sur les diverses courbes les valeurs de R, R′ et δ qui pourraient théoriquement lui correspondre. On trace alors, en fonction de $\varkappa$ pour différentes valeurs de ν, le réseau de courbes donnant R (fig. 2 *a*). On détermine sur ce réseau les différentes valeurs de ν et $\varkappa$ qui donnent un facteur de réflexion dans l'air, R, égal à la valeur trouvée expérimentalement. On obtient ainsi des couples de valeurs possibles pour ν

et $\varkappa$, correspondant aux valeurs expérimentales de T et de R. On peut donc tracer une première courbe liant les valeurs possibles de ν et de $\varkappa$: soit $\nu = f_1(\varkappa)$ cette courbe. On opère de même pour R′ et on obtient une deuxième courbe $\nu = f_2(\varkappa)$. Le point d'intersection de ces deux courbes

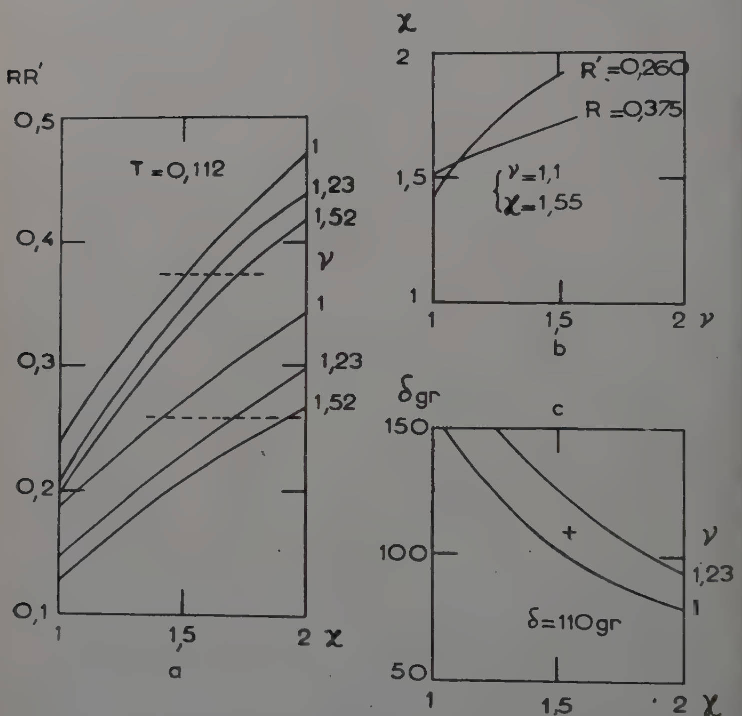


Fig. 2 *a*, *b*, *c*. — Méthode graphique de Malé pour la détermination simultanée des indices et de l'épaisseur d'une couche mince absorbante.

(fig. 2 *b*) donne les valeurs de ν et $\varkappa$ qui satisfont à la fois aux valeurs trouvées expérimentalement pour T, R et R′.

Si, de plus, on connaît la valeur expérimentale de φ_r et $\varphi_{r'}$, on peut tracer une troisième et une quatrième courbe. De la manière dont ces quatre courbes se coupent on peut juger de la validité des hypothèses faites, compte tenu de la précision des mesures.

Une simple interpolation permet de déterminer δ lorsqu'on connaît ν et $\varkappa$ et lorsqu'on a tracé le réseau de courbes théoriques donnant δ en fonction de $\varkappa$ pour différentes valeurs de ν.

Dans certains cas, et en particulier pour les couches très minces, T, R et R′ ne sont pas indépendants. Ils sont liés, à la précision des mesures, par la relation de Wolter (40) :

$$n_2(1 - T - R) = n_0(1 - T - R'). \tag{15}$$

Les expressions entre crochets sont appelées facteurs d'absorption de la couche et représentent la proportion de l'énergie lumineuse perdue dans la couche : $A = 1 - T - R$ lorsque le faisceau incident tombe sur la couche côté air et $A' = 1 - T - R'$ pour une incidence côté support.

Lorsque la relation de Wolter est vérifiée les courbes $\nu = f_1(x)$ et $\nu = f_2(x)$ coïncident si les mesures sont bonnes. Elles sont parallèles dans le cas contraire. Pour déterminer les constantes optiques il faut alors obligatoirement mesurer un changement de phase. Malheureusement, les mesures de changement de phase ne sont pas toujours faciles ni possibles, car il se peut que les propriétés de la couche s'opposent à ces mesures.

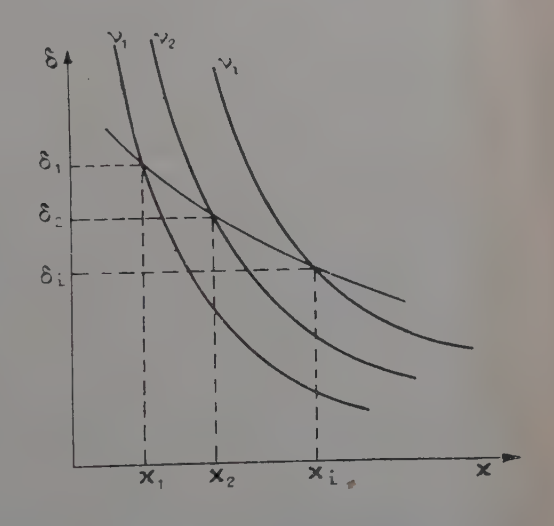


Fig. 3. — Courbes donnant les valeurs de δ en fonction de x pour différentes valeurs de ν. Ces valeurs de δ correspondent à la valeur trouvée expérimentalement pour T.

Dans ce cas, on peut attribuer à la couche l'épaisseur déterminée pour une autre longueur d'onde ou plutôt la moyenne des épaisseurs trouvées pour plusieurs fréquences, si elles ne diffèrent pas trop. Il est évident que si on trouve pour une même couche et pour des longueurs d'onde différentes des épaisseurs variant dans des limites incompatibles avec la précision de la méthode (1) c'est que la couche n'est pas aussi homogène et continue qu'on l'a supposé. Elle peut posséder des couches de passage ou un gradient d'indice parallèle à oz. D'une manière générale, dans ce travail, nous dirons qu'une couche est *homogène* si toutes ses propriétés optiques peuvent s'expliquer en lui attribuant un indice complexe n_1, fonction de la longueur d'onde mais indépendant des coordonnées x, y et z, et une épaisseur d_1 constante. C'est ainsi que nous pourrons considérer des couches comme optiquement homogènes alors

(1) On admet en général une erreur possible de l'ordre de 10 p. 100 sur l'épaisseur déterminée par la méthode de D. Malé.

que par d'autres procédés (diffraction et microscopie électronique) on peut montrer que ces couches sont lacunaires ou granulaires.

Lorsque l'épaisseur de la couche est connue et lorsque la relation de Wolter est vérifiée, on peut utiliser la méthode de H. Murmann (16). Cette méthode graphique nécessite de nombreux calculs préalables; aussi avons-nous préféré modifier la méthode de D. Malé de la façon suivante : ayant tracé le réseau de courbes donnant les angles de phase δ (fig. 3) qui correspondent au facteur de transmission trouvé expérimentalement en fonction de $\varkappa$, pour différentes valeurs de ν, on calcule, connaissant d, les angles δ pour chaque valeur de ν. Soient les angles $\delta_i = 800\ \nu_i \frac{d}{\lambda}$. Aux couples δ_i, ν_i correspondant les valeurs $\varkappa_i$ qui permettent de tracer la courbe $\nu = h(\varkappa)$. Cette courbe lie, pour l'épaisseur donnée, les indices ν et $\varkappa$ de telle façon que le facteur de transmission soit égal à celui trouvé expérimentalement.

Le point d'intersection des courbes $\nu = f_1(\varkappa) = f_2(\varkappa)$ et $\nu = h(\varkappa)$ donne l'indice $n_1 = \nu_1 - j\varkappa_1$ qui pour l'épaisseur d donne les facteurs T, R et R', égaux à ceux trouvés expérimentalement.

Cas des couches épaisses. — Dans le cas particulier de couches absorbantes assez épaisses pour que l'on puisse négliger les réflexions multiples, à l'intérieur de la couche, on obtient pour les facteurs de réflexion et de transmission, les expressions suivantes :

$$R = \left| \frac{n_0 - \nu_1 + j\varkappa_1}{n_0 + \nu_1 - j\varkappa_1} \right|^2 \qquad (16)$$

$$R' = \left| \frac{n_{2,0} - \nu_1 + j\varkappa_1}{n_{2,0} + \nu_1 - j\varkappa_1} \right|^2 \qquad (17)$$

$$T = (1 - R)(1 - R')e^{-4\pi j\varkappa_1 \frac{d}{\lambda}}. \qquad (18)$$

De ces trois équations à trois inconnues on tire facilement :

$$\nu_1 = \frac{n_{2,0}^2 - n_0^2}{2(n_2 B_2 - n_0 B_0)} \qquad (19)$$

$$\varkappa_1^2 = 2n_0 B_0 \nu_1 - \left(\nu_1^2 + n_0^2\right) = 2n_{2,0} B_2 \nu_1 - \left(\nu_1^2 + n_{2,0}^2\right) \qquad (20)$$

avec :

$$B_0 = \frac{1 + R}{1 - R} \qquad \text{et} \qquad B_2 = \frac{1 + R'}{1 - R'}$$

$$e^{4\pi\varkappa_1 \frac{d}{\lambda}} = \frac{16 n_0 n_{2,0}\left(\nu_1^2 + \varkappa_1^2\right)}{\left[(n_1 + \nu_1)^2 + \varkappa_1^2\right]\left[(n_{2,0} + \nu_1)^2 + \varkappa_1^2\right] T}. \qquad (21)$$

Ces expressions permettent de calculer directement, avec une bonne précision, les indices et l'épaisseur des couches absorbantes épaisses (presque opaques) lorsque R et R' ne sont pas très élevés.

DEUXIÈME PARTIE

MÉTHODES ET APPAREILS UTILISÉS

III. Préparation des couches.

Dans une première série d'expériences, les couches n'ont été étudiées que dans l'air. Elles ont été déposées par évaporation thermique sur des supports en quartz cristallin. L'évaporateur utilisé est celui qui a été réalisé et utilisé par D. Malé (12).

Le métal est contenu dans une gouttière en molybdène ou en tantale, chauffée par effet Joule. Lorsque le métal à projeter forme un alliage avec celui du creuset on recouvre ce dernier d'une mince couche de glucine pour l'isoler.

Avant la projection les supports sont soigneusement lavés avec un acide, puis avec une base. Ils sont ensuite rincés abondamment avec de l'eau distillée. Un nettoyage ionique sous vide termine la préparation des supports.

On projette simultanément sur trois supports placés côte à côte à environ 20 cm du creuset.

Ces trois supports sont :

1° une lamelle couvre-objet de microscope qui reçoit directement les jets atomiques. Une pesée de cette lamelle avant et après la projection donne la masse de métal déposé par unité de surface. De cette masse on peut déduire l'épaisseur « massique » de la couche. Cette épaisseur, calculée en supposant que la masse volumique du métal en couche mince est égale à celle du métal massif, ne constitue qu'un repère commode, car il est maintenant bien admis que les couches très minces sont lacunaires et que la masse volumique du matériau varie avec l'épaisseur ;

2° une lame en quartz cristallin légèrement prismatique. L'angle entre les deux faces est d'environ 3°. De cette façon on sépare facilement le faisceau lumineux réfléchi sur la face métallisée du support du faisceau réfléchi sur la deuxième face, lorsqu'on utilise cette lame pour effectuer les mesures des facteurs de réflexion et de transmission. La face utile, plane à 1/40 de frange près, est taillée perpendiculairement à l'axe optique du quartz. Avec ce support et une deuxième lame de quartz on peut constituer un étalon de Perot-Fabry et mesurer, par une méthode classique, le changement de phase à la réflexion dans l'air sur le métal φ_r ;

3° une lame de quartz à faces planes et parallèles, taillées perpendi-

culairement à l'axe optique. Cette dernière lame permet la mesure du changement de phase à la réflexion dans le quartz sur le métal.

Un disque tournant, à secteurs en gradins, genre disque de Talbot, permet, avec des écrans fixes, d'obtenir sur les supports six couches d'épaisseurs différentes comme le montre la figure 4.

Dans une deuxième série d'expériences, nous avons étudié les couches d'abord dans le vide et ensuite dans l'air. L'évaporateur réalisé à cet effet, formant un tout avec l'appareillage de mesures, sera décrit dans le chapitre VI.

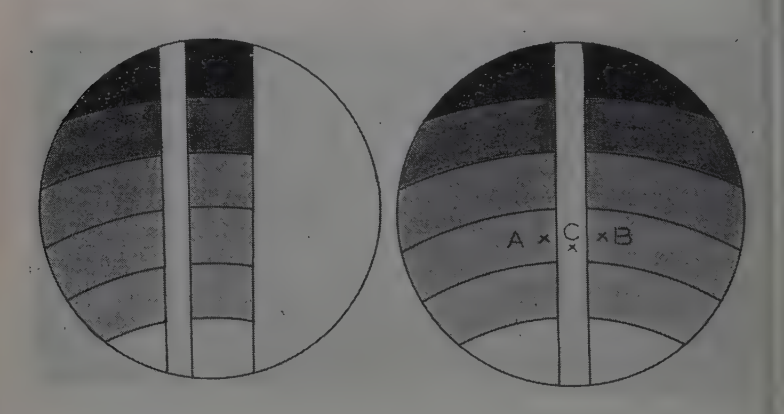


Fig. 4. — Dispositions des différentes couches métalliques sur le support prismatique en quartz à gauche, et sur la lame à faces parallèles à droite.

Pour contrôler les conditions de projection, nous nous sommes efforcés de maintenir la température des supports constante et voisine de la température de la salle, en les mettant en contact étroit avec des masses métalliques importantes, elles-mêmes reliées aux platines. Le vide dans l'enceinte a été mesuré chaque fois que cela était possible et la vitesse de projection a été maintenue constante en agissant sur le courant de chauffage du creuset.

IV. Mesure des facteurs de transmission et de réflexion.

Sauf indications contraires, les mesures, dans l'air et dans le vide sont toujours faites lorsque les propriétés optiques des couches ne varient pratiquement plus avec le temps.

Les facteurs de réflexion et de transmission des couches sont comparés aux facteurs de réflexion et de transmission du support nu. Ce

lerniers, dans le cas d'un corps inaltérable comme le quartz, sont donnés par les formules de Fresnel et sont donc très faciles à calculer.

La figure 5 montre le montage optique réalisé. F est la fente de sor-ie d'un monochromateur double constitué par deux monochromateurs simples, à optique de quartz, placés à la suite l'un de l'autre. F′ est un liaphragme réglable placé au centre optique du miroir sphérique M_1. M_2 est un miroir plan. La lame de quartz : $\mathcal{L}$ est placée sur un support métallique lui-même posé sur un plateau de goniomètre pouvant tourner autour d'un axe oz, perpendiculaire au plan de la figure en o.

Les angles de rotation de ce plateau peuvent être mesurés à 1/10 de legré près.

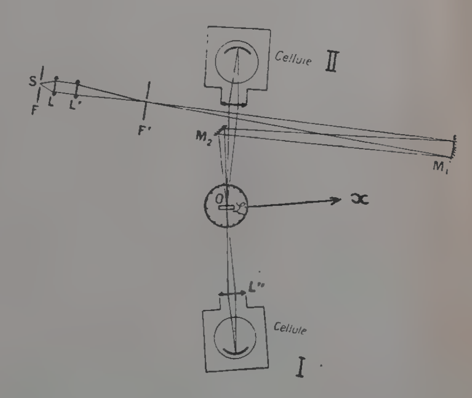


Fig. 5. — Schéma du spectrophotomètre : la position I de la cellule correspond à la mesure du facteur de transmission, la position II à la mesure des facteurs de réflexion.

Le faisceau arrivant sur $\mathcal{L}$ a une ouverture qui ne dépasse jamais 1/2 degré. L'image de F′ peut être formée en o, soit sur la couche métal-ique, soit sur la partie nue du support $\mathcal{L}$ par une translation de ce der-nier suivant oz. Ce support peut aussi tourner autour d'un axe ox et se déplacer parallèlement à ce même axe.

Le récepteur photoélectrique est une cellule à multiplicateurs d'élec-rons qui peut se déplacer sur un bras rigide pouvant tourner autour de l'axe oz. La mesure des facteurs de réflexion ne peut pas se faire sous une incidence rigoureusement normale, mais l'angle d'incidence utilisé est inférieur à 2° ce qui, à la précision des mesures, est équivalent à l'incidence normale. Pour les mesures en incidence oblique on intercale entre M_2 et o un polariseur à champ normal.

La source de lumière est, pour le visible, une lampe à filament de tungstène alimentée par une batterie d'accumulateurs à grande capa-cité. Le flux lumineux est maintenu constant par l'emploi d'une batte-rie tampon aux bornes de la lampe.

Pour les mesures dans l'ultra-violet, la source est une lampe à décharge dans l'hydrogène. Cette lampe, alimentée par une batterie d'accumulateurs de 140 volts, a un flux lumineux assez stable pour rendre inutile tout système de stabilisation.

Les cellules photoélectriques à multiplicateurs d'électrons sont type Lallemand ou RCA, I P 28 ; elles sont utilisées suivant la tech que indiquée par Lallemand (10) et développée par Lenouvel (11). courant d'anode est mesuré au moyen d'un galvanomètre Sefram, sensibilité 10^{-10} ampère par millimètre de l'échelle à 1 m. Les lectu sont faites sur une échelle placée à 5 m. Un shunt, constitué par d résistances de très bonne qualité ajustées au 1/1 000 près, permet d'u liser ce galvanomètre avec les sensibilités relatives 1, 1/2, 1/4 et 1/

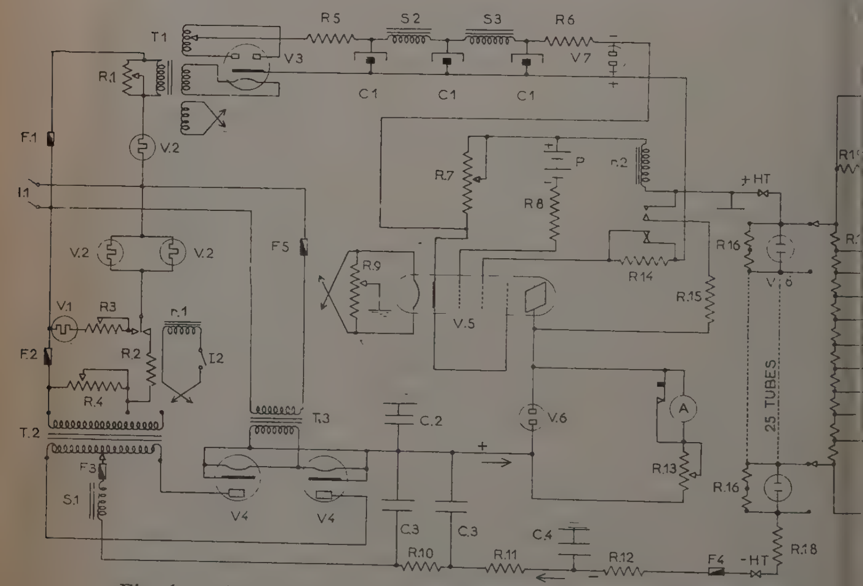


Fig. 6. — Schéma de la boîte d'alimentation haute tension stabilisée.

L'utilisation des tubes photomultiplicateurs en photométrie exig l'emploi de sources haute tension continue très stables. Le schéma d la boîte d'alimentation que nous avons utilisée est donné par la figure 6 Dans cette alimentation le courant dans le primaire du transformateu haute tension est prestabilisé par les lampes fer-hydrogène V_2. Une pentode à courant constant V_5, en série avec 25 tubes stabilisateurs d tension (V_8), maintient la haute tension continue constante 1/10 000 près, pour une variation de tension du secteur de $\pm$ 10 p. 100

V. Mesure des changements de phase.

I. Méthode utilisée. — Cette mesure se fait par une méthode clas- sique déjà utilisée par P. Rouard (27). Cette méthode est basée sur l'observation des anneaux à l'infini donnés par une lame d'air ou de

quartz. Le montage utilisé, réalisé par R. Philip (21) est donné par le schéma de la figure 7. La mesure du changement de phase ($\varphi_{r'}$ par exemple), se fait en comparant la phase au centre des anneaux, lorsque la lumière se réfléchit sur le métal, côté quartz, en A et B (fig. 4) et lorsqu'elle se réfléchit sur le support nu en C. Pour cela, les différents systèmes d'anneaux sont photographiés à travers un spectrographe.

Si ε est la phase au centre qu'il s'agit de déterminer, on a :

$$\varepsilon = \frac{D_1^2}{D_2^2 - D_1^2}$$

D_1 et D_2 étant les diamètres du premier et du deuxième anneau. En réalité, on mesure plusieurs anneaux et on prend comme diviseur, dans la formule précédente, la moyenne des différences des carrés des diamètres.

La précision de la méthode est fonction, d'une part, de la qualité de la taille de la lame à faces parallèles et, d'autre part, de la précision des mesures des diamètres.

Ces mesures se faisaient jusqu'à maintenant au laboratoire avec un comparateur par une méthode visuelle. Cette méthode présente deux inconvénients : elle est fatigante et sa précision est très limitée, surtout lorsque les anneaux sont larges. Pour remédier à ces inconvénients, j'ai mis au point une méthode d'analyse photométrique des anneaux. De cette façon, on peut apprécier la position d'un minimum ou d'un maximum de transmission à $\pm$ 2 microns.

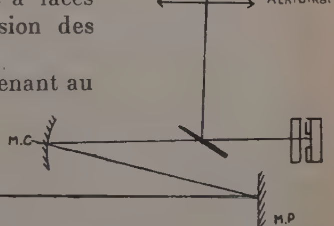


Fig. 7. — Montage optique pour la mesure des changements de phase φ_r. F est la fente d'entrée d'un spectrographe. S un arc au mercure cadmium.

II. Appareillage pour la mesure des diamètres des anneaux. — Le principe de cet appareillage s'inspire de celui réalisé par P. Giacomo et P. Jacquinot (5) au laboratoire de Bellevue, pour contrôler l'épaisseur des couches transparentes pendant leur fabrication.

La plaque photographique portant l'image des anneaux est placée en OY sur un comparateur perpendiculairement au rayon central *so* (fig. 8). Elle peut se déplacer dans son plan et sa position, par rapport à l'axe OY, peut être repérée à 1 micron près. Elle est éclairée par une source lumineuse blanche, constituée par une lampe à filament de tungstène alimentée par une batterie d'accumulateurs.

L'image des anneaux est formée par l'intermédiaire de la lentille L' et d'un miroir plan vibrant à la fréquence N, en O'Y', sur un écran percé en F d'un petit trou de 0,1 mm de diamètre environ et situé devant la photocathode d'une cellule à multiplicateurs d'électrons.

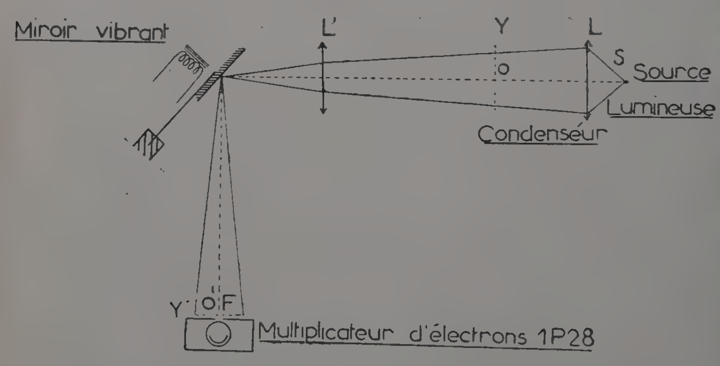


Fig. 8. — Montage optique utilisé pour la mesure très précise de la position d'un maximum ou d'un minimum de transmission.

L'image des anneaux se déplace avec une fréquence N. L'amplitude de ce mouvement sinusoïdal, a, est réglable de façon qu'elle reste toujours très petite par rapport à la largeur de l'anneau sombre. On règle la plaque photographique de manière que, lors de son déplacement continu suivant OY, l'image des anneaux se déplace de telle façon que le trou F reste sur un diamètre des anneaux. Soit P, un point de l'image situé sur ce diamètre, le mouvement de ce point, rapporté à des axes fixes par rapport à l'écran, peut se mettre, en choisissant convenablement ces axes, sous la forme :

$$x = a \cos 2\pi N t. \qquad (22)$$

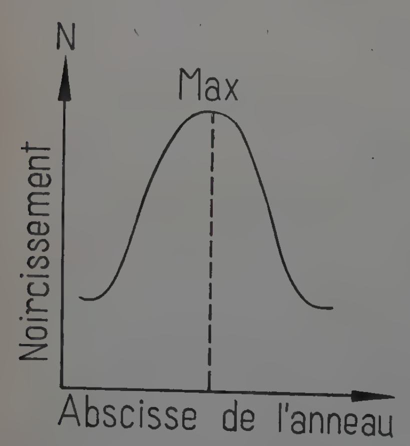


Fig. 9. — Courbe donnant le noircissement N des images des anneaux à l'infini sur une plaque photographique en fonction de l'abscisse de l'anneau.

Considérons, d'autre part, la courbe établie par Roig (25) donnant le noircissement de la plaque photographique en fonction de l'abscisse de l'anneau (fig. 9). Cette courbe a une allure sinusoïdale et l'intensité lumineuse

transmise par T en l'absence de mouvement sinusoïdal de l'image est au voisinage d'un maximum de noircissement de la forme :

$$\Phi = \Phi_0 - A \cos x \qquad (23)$$

avec :

$$A = \frac{\Phi\ \max - \Phi\ \min}{2}$$

et

$$\Phi_0 = \frac{\Phi\ \max + \Phi\ \min}{2}$$

Φ max et Φ min sont les intensités lumineuses transmises lorsque le minimum ou le maximum de noircissement de la plaque photographique se trouve devant F. Quand l'image vibre suivant la loi donnée par l'équation 22 et quand la position moyenne du maximum de noircissement coïncide avec F, Φ peut s'écrire :

$$\Phi = \Phi_0 - A \cos (a \cos 2\pi N t) \qquad (24)$$

a étant toujours très petit, on peut développer le cosinus en série et ne garder que les deux premiers termes. On obtient :

$$\Phi_0 = \Phi - A\left[1 - \frac{a^2}{2} \cos^2 (2\pi N t)\right].$$

Donc, lorsque la position moyenne du maximum de noircissement coïncide avec F, le courant anodique, proportionnel au flux lumineux, est donné par une expression de la forme :

$$i = i_0 + i_1 \cos^2 2\pi N t. \qquad (25)$$

En remarquant que $\cos^2 2\pi N t = \frac{1 + \cos 4\pi N t}{2}$ on voit que le courant anodique comprend une composante continue et une composante alternative de fréquence 2N.

Voyons ce qui se passe lorsque la position moyenne de l'image du maximum de noircissement se trouve légèrement à côté du diaphragme F. Si x_0 est la distance de cette position moyenne à F, l'expression (23) devient :

$$\begin{aligned} \Phi &= \Phi_0 - A \cos (x - x_0) \\ &= \Phi_0 - A \cos (a \cos 2\pi N t - x_0) \\ &= \Phi_0 - A + A\left[\frac{a^2}{2} \cos^2 2\pi N t + \frac{x_0^2}{2} - \frac{2a x_0}{2} \cos 2\pi N t\right]. \end{aligned}$$

On voit qu'il apparaît, en plus de la composante de fréquence 2N, une composante de fréquence N dont l'amplitude est proportionnelle à a et à x_0.

On peut facilement repérer l'apparition de la composante de fréquence N en formant sur l'écran d'un oscillographe une figure de Lissajous avec les composantes alternatives du courant anodique et une

tension alternative de fréquence 2N, fournie par un oscillateur à lampe La figure 10 montre le montage électronique utilisé. On a pri N = 50 hertz.

On aurait pu balayer horizontalement l'écran avec une tension d fréquence N au lieu d'une tension de fréquence double. On n'a pa

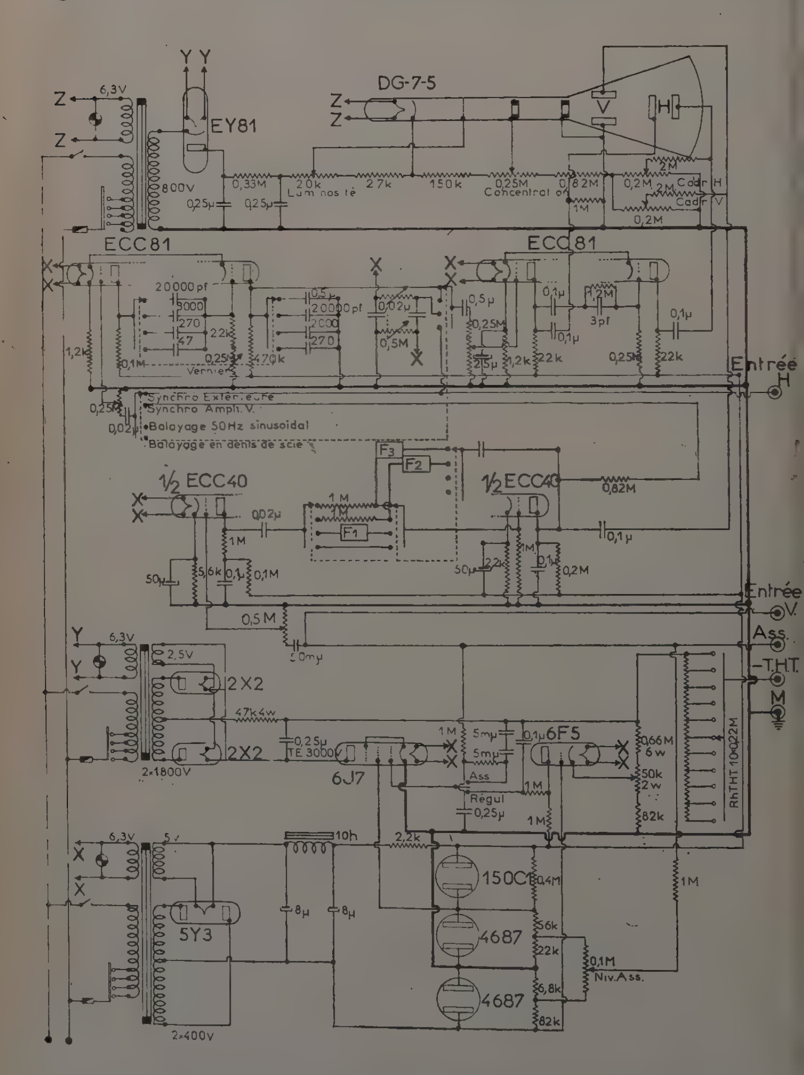


Fig. 10. — Schéma de l'oscillographe cathodique, des amplificateurs et de l'alimentation stabilisée ou asservie du photomultiplicateur.

utilisé cette méthode malgré sa plus grande simplicité parce qu'elle conduit à une précision plus faible que la précédente.

Dans le premier cas, lorsque le maximum coïncide avec F, on obtient sur l'écran une ellipse ; tandis que dans le second cas on obtient une lemniscate. L'apparition de la fréquence N provoque un dédoublement de l'ellipse, qui se décèle bien plus facilement que la dissymétrie correspondante de la lemniscate.

La synchronisation de la tension fournie par l'oscillateur avec la tension du secteur industriel est obtenue par la suppression de la cellule de filtrage de l'alimentation de la lampe oscillatrice. La figure 11 donne le schéma de l'oscillateur réalisé.

Le miroir vibrant est constitué par une lamelle couvre-objet de

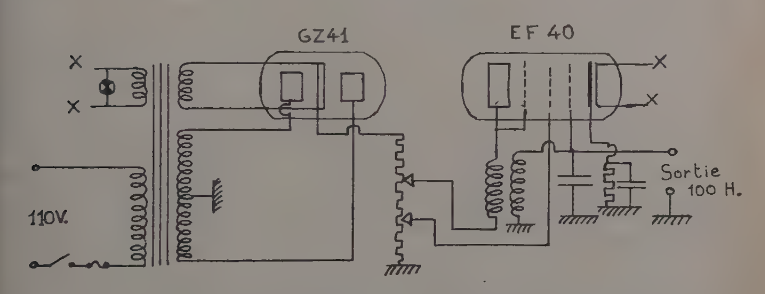


Fig. 11. — Schéma de l'oscillateur 100 hertz, synchronisé avec la tension du secteur industriel 50 hertz.

microscope, métallisée et collée sur une extrémité d'une lame d'acier aimantée, encastrée à l'autre extrémité. La fréquence propre de l'ensemble est voisine de 50 hertz.

Les applications de ce montage ne sont évidemment pas limitées à la mesure des diamètres d'anneaux à l'infini. Il sera intéressant à utiliser chaque fois que l'on voudra déterminer avec précision la position d'un maximum ou d'un minimum de lumière.

VI. Appareillage de mesures sous vide.

L'appareil que nous nous sommes proposé de réaliser devait répondre à un certain nombre de conditions. Les deux principales étaient :

1) nécessité de préparer simultanément plusieurs couches d'épaisseurs différentes sous un bon vide ;

2) possibilité de faire sous vide toutes les mesures indispensables à la détermination simultanée des constantes optiques et de l'épaisseur, et cela, pour plusieurs longueurs d'onde.

La description de l'appareillage qui suit montre comment les deux impératifs que nous nous étions fixés ont été respectés.

I. **Partie mécanique.** — L'appareil réalisé est formé par un manchon de verre de 30 cm de diamètre sur 50 cm de hauteur et par deux platines d'acier. L'étanchéité est assurée par des joints de caoutchouc A (fig. 12).

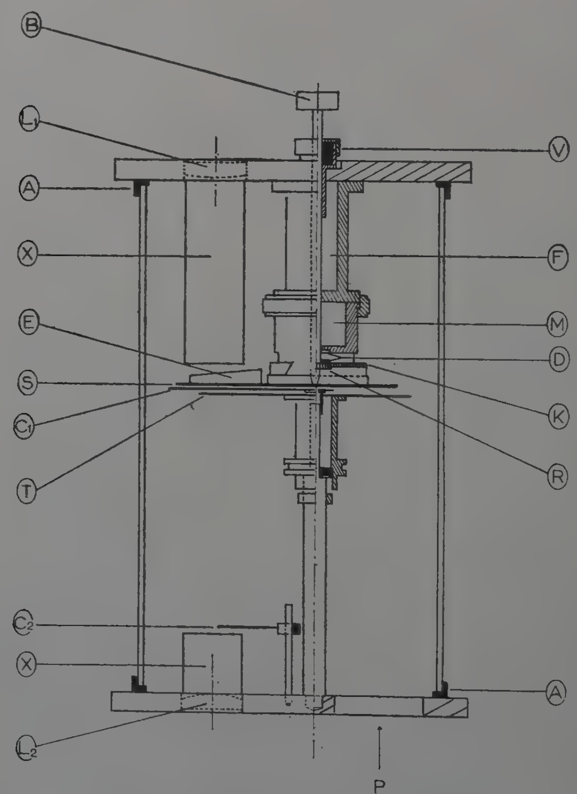


Fig. 12. — Intérieur de l'évaporateur.

L_1 et L_2 : lentilles achromatiques.
E : lame de quartz.
C_1 : écran fixe.
C_2 : écran mobile.
X : écrans cylindriques pour empêcher la métallisation de L_1 et L_2.
T : disque de Talbot.
F : support et guide de S.
M : pièce tournant autour de F et support de S.
D : clavette sur le passage B avec son logement sur M pour la rotation de M.
V : joint de passage à vide B.

Sur la platine inférieure on trouve :

1) la conduite d'aspiration de la pompe à diffusion P ;
2) un hublot constitué par une lentille achromatique L_2 ;
3) une jauge à vide permettant de mesurer des pressions comprises ıtre 10^{-2} et 10^{-8} mm de Hg ;
4) des passages haute tension et basse tension pour faire passer la écharge dans l'enceinte et pour chauffer les creusets ;
5) un disque, genre disque de Talbot, T, qui peut être entraîné par ı moteur placé sur la platine supérieure ;
6) un écran mobile C_2 protège les lames pendant le chauffage et le égazage des creusets.

Sur la platine supérieure sont placés :

1) Un robinet d'entrée d'air ;
2) un hublot constitué par une lentille achromatique L_1 ;
3) un moteur pour entraîner le disque de Talbot. Son induit à cage écureuil est sous vide, tandis que l'inducteur est dans l'air ;
4) le support S des lames de quartz E ;
5) un passage à vide B qui commande les différents mouvements du ıpport S.

En l'enfonçant complètement on fait tourner l'écran fixe C_1 destiné à npêcher la métallisation de certaines parties des supports E. Dans la ɔsition haute, il peut faire tourner, autour d'un axe vertical, la pièce M le support S, qui est solidaire de M par les glissières R. Enfin, en ɔsition médiane, un engrenage fixé sur B entraîne une crémaillère K ɔlidaire des glissières R. Grâce à la rotation et à la translation ainsi alisées, le support S peut occuper une position quelconque dans un an distant de 30 cm de la platine inférieure.

Pour la projection, on amène E au-dessus du creuset, de telle façon ıe les lames de quartz soient au-dessus du disque de Talbot. Pour les esures de facteurs de réflexion et de transmission, on amène la lame ismatique entre les deux hublots, de manière que le faisceau lumiɔux traverse, soit la couche métallique, soit le support nu. Par une tation de S, on remplace la lame prismatique par la lame à faces ırallèles, on peut ainsi mesurer $\varphi_{r'}$.

Montages optiques. — L'appareil permet de mesurer T, R, R' $\varphi_{r'}$ en incidence normale. Les mesures de T, R et R' d'une part, ılle de $\varphi_{r'}$ d'autre part, ne peuvent pas être effectuées simultanéent car elles nécessitent deux montages optiques différents. Mais le ıssage d'un montage à l'autre se fait très rapidement (moins de minutes) de telle sorte que les couches n'ont pas le temps d'évoluer ıtre les deux séries de mesures.

a) **Mesure des facteurs de réflexion et de transmission.** — Les figures 1
et 14 montrent la marche des rayons lumineux lors des mesures de T,
et R'. F est la fente de sortie du monochromateur double. Le miro
plan M_3 peut tourner autour d'un axe perpendiculaire au plan de
figure, afin de diriger le faisceau vers le haut ou vers le bas. L

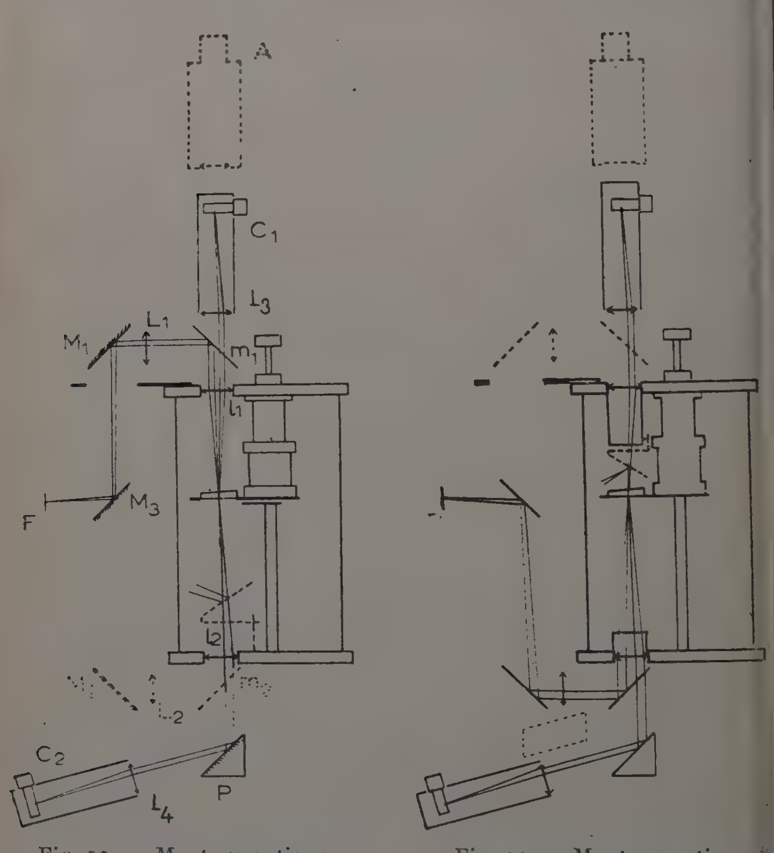


Fig. 13. — Montage optique pour la mesure sous vide de T et R'.

Fig. 14. — Montage optique pour la mesure de T et R.

miroirs m_1 et m_2 sont des lames semi-transparentes constituées par u
couche de sulfure de zinc déposée sur une lame de verre légèreme
prismatique.

L'image de la fente de sortie F est formée sur la couche min
métallique par M_3, M_2, L_2, m_2, l_2. Pour la mesure de T le faisceau
repris par l_1, qui avec L_3, forme l'image de F sur la photocathode de C
Le faisceau réfléchi sur la couche mince est repris par l_2, P et L_4, po

a mesure de R. Dans ce cas, il est à remarquer que le flux reçu par la ellule C_2 comprend, en plus du flux réfléchi par la couche mince, une artie de la lumière réfléchie par les lentilles l_1 et l_2. Il est facile d'éliminer le faisceau provenant de l_1. Pour cela, on intercale entre e et l_1, un écran noirci que l'on peut manœuvrer de l'extérieur au moyen d'un aimant. On ne peut pas éliminer la lumière parasite donnée par l_2, mais on peut mesurer le flux Φ_{l_2} correspondant. Pour cela, on enlève la lame de quartz e de la position mesure, le faisceau incident se perd alors sans réflexion sur l'écran noirci placé entre e et l_1.

Si Φ_q est le flux mesuré lors de la réflexion sur le quartz, Φ_m celui mesuré lors de la réflexion sur la couche mince métallique, Φ_{l_2} le flux réfléchi par l_2, on a pour le facteur de réflexion de la couche :

$$R = \frac{\Phi_m - \Phi_{l_2}}{\Phi_q - \Phi_{l_2}} R_q.$$

R_q étant le facteur de réflexion du quartz. Pour la mesure de R′ on opère d'une façon analogue.

b) **Mesure du changement de phase** $\varphi_{r'}$. — On enlève C_1 et on remplace la lentille L_1 par une plaque photographique H_1 placée dans le plan focal de l_1. La source lumineuse A est une lampe à vapeur de mercure, basse pression, placée derrière un petit diaphragme d (fig. 15). L'image de d est formée sur la lame à faces parallèles, successivement en A et B sur la couche, et C sur le quartz (fig. 4). Si ε_A, ε_B et ε_C sont les phases au centre correspondantes, exprimées en fraction de λ, on a :

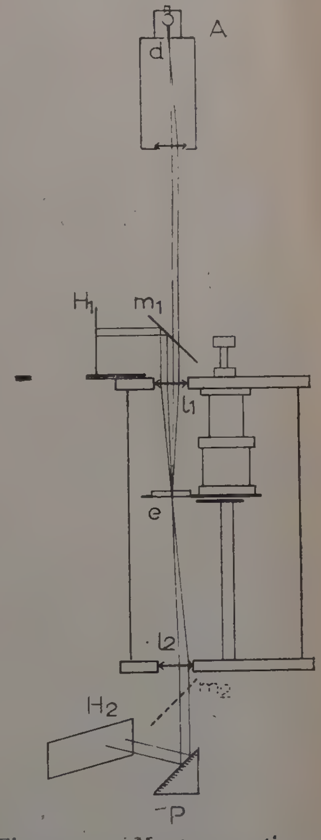


Fig. 15. — Montage optique pour la mesure sous vide du changement de phase $\varphi_{r'}$.

$$\varphi_{r'} = \varepsilon_C - \frac{\varepsilon_A + \varepsilon_B}{2}.$$

Un filtre, intercalé entre m_1 et H_1 permet de choisir une des radiations émises par la lampe A.

TROISIÈME PARTIE

RÉSULTATS ET INTERPRÉTATION

VII. Argent.

Dans le présent chapitre je me propose :

a) de rappeler quelques résultats des mesures en incidence norma dans l'air,

b) de donner un exemple de variation des constantes optiques ave l'épaisseur, et d'expliquer ces variations,

c) de donner quelques résultats de mesures faites en incidence obl que pour tenter de mettre en évidence une anisotropie des couches,

d) de rappeler les résultats expérimentaux concernant l'action o l'air sur les couches très minces d'argent, et d'expliquer les variatior des propriétés optiques par une action mécanique de l'air qui change structure de la couche.

I. **Facteurs de transmission, de réflexion et d'absorption en inc dence normale.** — Les résultats complets concernant 16 couch d'épaisseur « massiques » comprises entre 0,6 et 72 mμ, projetées à vitesse de 2 mμ à la minute, ont été déjà publiés (39) ; ces couches pr sentent des propriétés analogues à celles préparées par projection cath dique. En particulier R′ passe par un minimum pratiquement nu comme l'a observé pour la première fois P. Rouard (28). Les facteur d'absorption A et A′ passent par un maximum qui pour les radiatior visibles a lieu pour une épaisseur de 7 mμ. L'absorption est alors importante qu'on ne peut l'expliquer en supposant les indices invaria bles avec l'épaisseur (29).

Sur ces mêmes couches R. Philips (21) a mesuré les changements d phase à la réflexion, φ_r et $\varphi_{r'}$, ce qui nous a permis de déterminer le indices par la méthode de Malé (22).

II. **Constantes optiques.** — Les résultats complets ayant é publiés (22) nous donnons seulement sur la figure 16 les courbe représentant les variations de ν et de κ en fonction de l'épaisseur ma sique pour deux longueurs d'onde. On remarque la nette variation ces paramètres pour les faibles épaisseurs (λ = 5461 Å). A not connaissance seul Malé a déjà signalé le passage de ν par un maximu pour λ = 2 653 Å et une épaisseur relativement grande. Tous les autr

auteurs qui ont étudié la variation des indices en fonction de l'épaisseur, signalent que ν augmente à mesure que l'épaisseur de la couche diminue. Les indices ne varient pratiquement plus pour des épaisseurs supérieures à 25 mμ. Ils sont alors très voisins de ceux du métal massif.

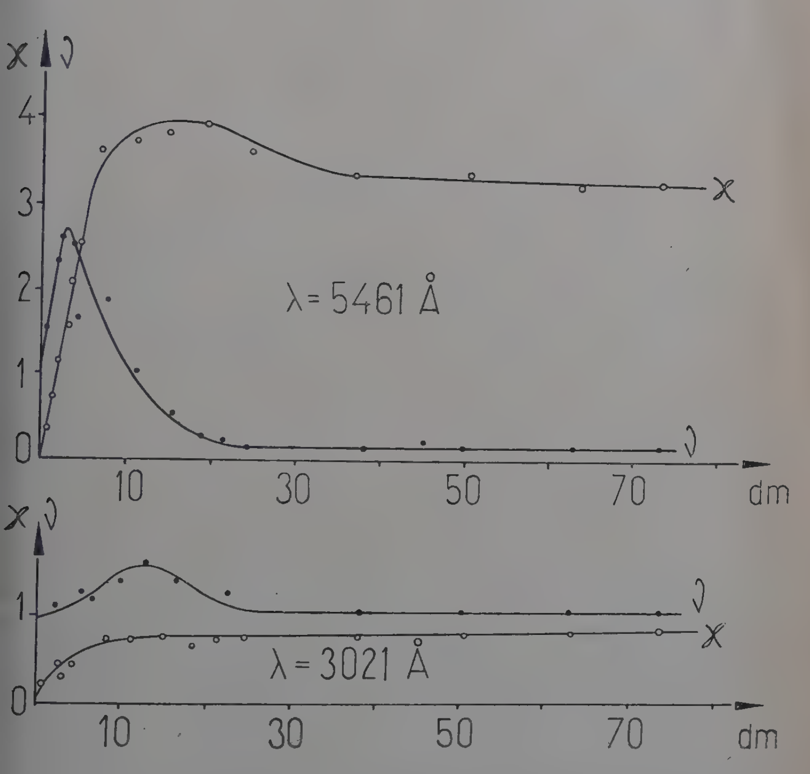


Fig. 16. — Variation de ν et χ en fonction de l'épaisseur massique λ = 3 021 Å et λ = 5 461 Å.

III. Explications théoriques de la variation des indices avec l'épaisseur. — Pour expliquer cette variation, Maxwell-Garnett (15) supposait déjà, en 1904, que les couches très minces métalliques étaient lacunaires. D. Malé a donné récemment (13) par une théorie plus simple, l'expression de l'indice complexe du métal en couche mince, en fonction de l'indice complexe du métal massif et du coefficient de remplissage q (q étant défini comme le rapport du volume de métal contenu dans la couche au volume de la couche). Il suppose que la couche est constituée par des petits grains sphériques de métal répartis dans les

trois dimensions. L'indice du métal dans la sphère est pris égal à celui du métal massif. Il obtient :

$$n_1 = \nu_1 - j\varkappa_1 = \sqrt{-2\,\frac{q + \frac{1}{2r}}{q - \frac{1}{r}}} \qquad (26)$$

avec :

$$r = \frac{n_\infty^2 - 1}{n_\infty^2 + 1}$$

$n_1 = \nu_1 - j\varkappa_1 =$ indice de la couche mince,
$n_\infty = \nu_\infty - j\varkappa_\infty =$ indice du métal massif.

Cette théorie est suffisante pour expliquer l'allure générale de la variation des indices en fonction de l'épaisseur. En particulier, elle donne bien une variation de $\varkappa$ allant de 0 à $\varkappa_\infty$, avec passage par un maximum pour certaines valeurs de ν_∞ et de $\varkappa_\infty$ ainsi que la variation

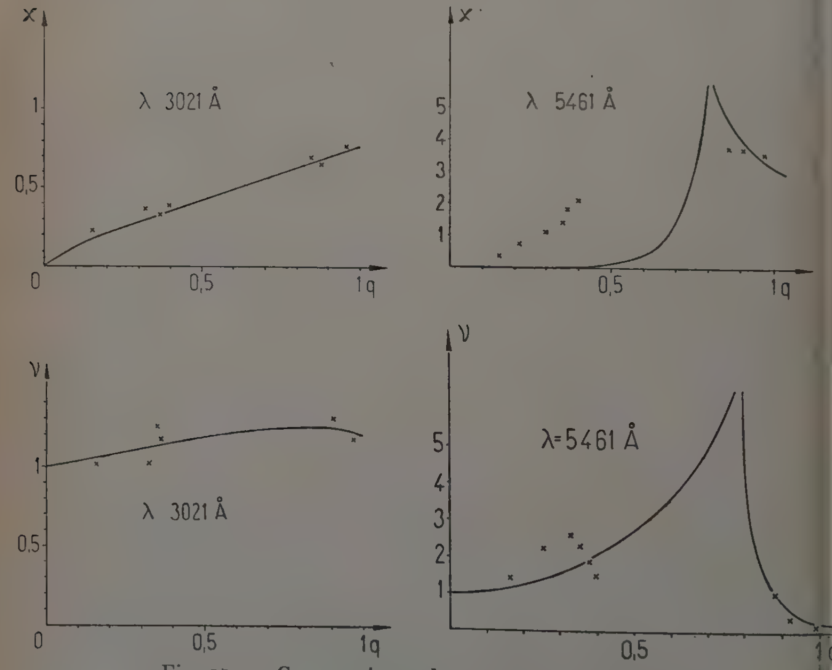


Fig. 17. — Comparaisons des résultats expérimentaux avec les indices calculés d'après la théorie de Maxwell-Garnett.

Les courbes calculées sont en traits pleins. Les points représentent les résultats expérimentaux.

le ν de 1 à ν_∞ avec passage possible par un maximum qui se produit pour une valeur de q inférieure à celle qui correspond au maximum de $\varkappa$.

Cependant, quand on compare les indices ainsi calculés à ceux trouvés expérimentalement, on se rend compte (fig. 17) que pour les radiations visibles et les faibles valeurs de q, l'accord n'est pas satisfaisant. En particulier, les valeurs de $\varkappa$. trouvées expérimentalement sont nettement plus grandes que les valeurs calculées. Cela tient surtout au fait que, pour les couches très minces, les microcristallites sont distribués suivant deux dimensions seulement, et aussi au fait que leur forme, qui peut être différente d'une sphère, a une grande importance sur la valeur de la constante diélectrique comme l'a montré E. David (4).

Cet auteur suppose que la couche est constituée par des cristallites, petits par rapport à la longueur d'onde dont la forme peut être assimilée à celle d'ellipsoïdes de révolution. Ces ellipsoïdes sont caractérisés par le rapport b/a des axes. L'axe de révolution a est perpendiculaire au plan du support transparent. Dans une même couche toutes les valeurs du rapport b/a sont théoriquement possibles, depuis l'ellipsoïde en forme d'aiguille ($b = 0$) jusqu'à l'ellipsoïde aplati en forme de disque, en passant par la sphère ($b = a$).

Pour chaque lame il existe donc une fonction $g(f)$ donnant la distribution des ellipsoïdes en fonction du rapport de leurs axes, f étant une fonction de b/a qui varie entre 0 et 1. Malheureusement, David, n'a pu vérifier sa théorie qu'avec des résultats expérimentaux erronés. En effet, les constantes optiques des couches d'or qu'il a utilisées étaient calculées en utilisant pour épaisseur de la couche, l'épaisseur massique. Plus récemment H. Schopper (35) a utilisé cette théorie pour expliquer la variation avec l'épaisseur des indices de couches très minces d'or. Mais comme il n'a pu déterminer les constantes et l'épaisseur réelle que pour une longueur d'onde, il a été obligé de supposer connue la distribution $g(f)$. Il a pris $g(f)$ identique à une distribution de Gauss autour d'une valeur la plus probable f_0. Avec R. Philip (22), nous avons pu vérifier la théorie de David et calculer de la façon suivante la fonction $g(f)$ pour quatre de nos couches d'argent les plus minces.

On considère, dans les grains, la constante diélectrique ε_i, égale à celle du métal massif. On tient compte du fait que les cristallites sont en contact avec le support et l'air en supposant qu'ils baignent dans un milieu de constante diélectrique moyenne :

$$\varepsilon_a = \frac{1}{2}\left(n_0^2 + n_2^2\right).$$

Dans ces conditions, si $(n_1^2 - \varepsilon_a)$ est le déplacement diélectrique additionnel *total par unité de volume de la couche mince*, la contribution d'un ellipsoïde rapporté à *son volume* Δv est, d'après David :

$$\Delta(n_1^2 - \varepsilon_a) = \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_a}{1 + \dfrac{\varepsilon_i - \varepsilon_a}{\varepsilon_a} f} \qquad (27)$$

avec : $$f = \frac{1}{2}\mu_0(\mu_0^2 + 1)\left(\frac{\pi}{2} - \text{arc tg } \mu_0 - \frac{\mu_0}{\mu_0^2 + 1}\right) \quad (28)$$

où : $$\mu_0 = \frac{1}{\left(\frac{b}{a}\right)^2 - 1}$$

la contribution de tous les ellipsoïdes est :

$$n_1^2 - \varepsilon_a = \int_0^1 \frac{g(f)(\varepsilon_i - \varepsilon_a)}{1 + \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_a}{\varepsilon_a} f} df \quad (29)$$

$g(f)$ donne la distribution des cristallites en valeur de f ; $g(f)df$ représente le volume des cristallites appartenant à l'intervalle df. Comme ici, contrairement à David, on considère l unité de volume de la couche mince on doit avoir :

$$\int_0^1 g(f)df = q = \text{coefficient de remplissage.}$$

L'équation (29) peut se décomposer en égalant entre elles les parties réelles et les parties imaginaires. On obtient :

$$\nu^2 - \varkappa^2 - \varepsilon_a = \int_0^1 \varepsilon_a g(f) \frac{A\varepsilon_a + f(A^2 + B^2)}{f^2(A^2 + B^2) + 2fA\varepsilon_a + \varepsilon_a^2} df \quad (30)$$

$$2\nu\varkappa = \int_0^1 g(f) \frac{B\varepsilon_a^2 df}{f^2(A^2 + B^2) + 2fA\varepsilon_a + \varepsilon_a^2} \quad (31)$$

avec $A = \nu_\infty^2 - \varkappa_\infty^2 - \varepsilon_a$ et $B = 2\nu_\infty \varkappa_\infty$.

Ces expressions donnent les constantes optiques de la couche mince si on connaît la distribution $g(f)$.

Inversement, si on connaît les constantes optiques pour plusieurs longueurs d'onde, on peut calculer la fonction $g(f)$ et avoir ainsi une idée de la structure de la couche mince.

IV. **Structure des couches très minces.** — Pour la détermination de $g(f)$ on utilise l'équation (31). On trace les courbes :

$$E(f) = \frac{1}{f^2(A^2 + B^2) + 2fA\varepsilon_a + \varepsilon_a^2}$$

en fonction de f pour les cinq longueurs d'onde, 5 780 Å, 5 461 Å, 5 085 Å, 4 800 Å et 4 358 Å. Ces courbes (fig. 18) sont analogues à celles représentant l'amplitude des élongations d'un résonateur de fréquence propre déterminée.

Elles présentent un maximum très aigu correspondant à la résonance qui a lieu pour $f_1 = \frac{-A\varepsilon_a}{A^2 + B^2}$. Pour une très faible variation de f

au voisinage de cette valeur, $E(f)$ varie beaucoup, tandis que $g(f)$ ne doit pratiquement pas varier et peut être considéré comme constant.

Pour $f = f_1$ on a :

$$\int \frac{B\varepsilon_a^2 df}{f^2(A^2 + B^2) + 2fA\varepsilon_a + \varepsilon_a^2} = \pi\varepsilon_a + C^{te}.$$

Pour cette valeur particulière f_1 correspondant à la résonance pour la longueur d'onde λ_1, on peut intégrer (31) on a alors :

$$\pi\varepsilon_a g(f_1) = 2\nu\varkappa(\lambda_1)$$

où tout est connu sauf $g(f_1)$.

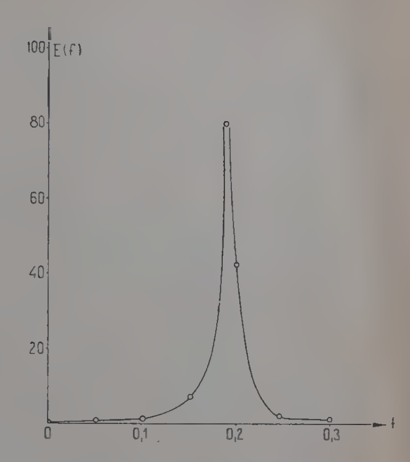


Fig. 18.

Variation de la fonction $E(f_0)$ pour $\lambda = 5\,085$ Å, $\nu_\gamma = 0{,}11$ et $\varkappa_\infty = 2{,}7$.

La figure 19 donne la répartition $g(f)$ pour les 4 couches les plus minces que nous avons étudiées. On a prolongé les courbes en trait plein en tenant compte du fait qu'il est peu probable que l'on ait beaucoup d'ellipsoïdes tels que $b \ll a$ et $b \gg a$. On voit d'ailleurs que, pour les couches c et d dont les épaisseurs massiques sont

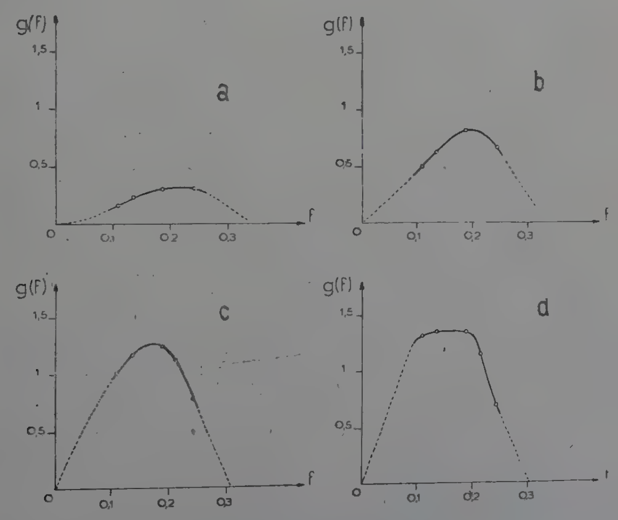


Fig. 19. — Répartition de la fonction $g(f)$ en fonction de f pour les quatre plus minces lames étudiées.

de 1,95 et 2,6 mµ, il ne paraît plus y avoir de grains sphériques ($f = 0,33$).

On voit que, lorsque l'épaisseur massique croît, la surface comprise entre la courbe $g(f)$ et l'axe des f croît, ce qui montre que la couche est d'autant moins lacunaire que son épaisseur est plus grande. On voit aussi que le maximum $g(f)$ se déplace vers les faibles valeurs de f qui correspondent à des valeurs plus grandes du rapport b/a. Ainsi, les cristallites s'aplatissent à mesure qu'ils grandissent.

Le tableau I montre la correspondance entre l'aire de la surface comprise entre les courbes a, b, c, d et l'axe des f et le coefficient de remplissage q. On voit que l'ordre de grandeur est le même, ce qui est très satisfaisant compte tenu du fait que les courbes ont été tracées avec cinq points seulement et que la détermination de l'épaisseur massique de couches si minces est sujette à des erreurs assez grandes.

TABLEAU I

Correspondance entre l'aire comprise entre les courbes a, b, c, d *et l'axe des* f *et le coefficient de remplissage* q.

Lame	Aire	q
1	0,07	15 p. 100
2	0,16	22 p. 100
3	0,24	31 p. 100
4	0,28	32 p. 100

Le tableau II donne une idée des dimensions des cristallites si on suppose que l'épaisseur déterminée par la méthode de Malé peut être confondue avec le petit axe de l'ellipse.

TABLEAU II

Lame	d réelle en mµ	f	$\frac{a}{b}$	b en mµ
1	4,3	0,21	2,6	11
2	5,7	0,20	2,65	15
3	6,3	0,17	3	19
4	7,9	0,15	4,5	36

Comme on l'a vu, la théorie de David est très satisfaisante, elle explique très bien la variation des indices des couches très minces granulaires mais, du fait même des hypothèses faites par cet auteur, *elle*

ne saurait s'appliquer correctement à des couches dont l'épaisseur massique est plus grande que 5 mμ.

Cette théorie laisse prévoir une anisotropie des couches. David donne d'ailleurs deux courbes différentes pour les variations de f en fonction du rapport des axes $\frac{b}{a}$, suivant que l'axe de révolution est perpendiculaire ou parallèle au champ électrique (fig. 20). La couche mince devrait donc avoir les propriétés d'un cristal uniaxe, dont l'axe optique serait perpendiculaire au plan de la couche. Pour mettre en évidence cette anisotropie, une étude optique en incidence oblique est nécessaire ; elle fait l'objet du paragraphe suivant.

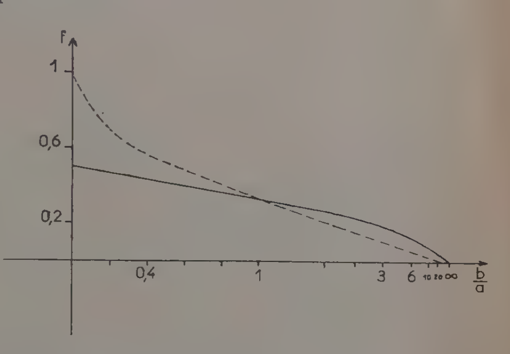


Fig. 20. — Variation de la fonction f en fonction du rapport des axes b/a. La courbe en trait continu correspond au champ électrique perpendiculaire à l'axe de révolution a. La courbe en trait interrompu correspond au champ électrique parallèle à l'axe de révolution a.

V. Étude en incidence oblique. — On a mesuré, avec l'appareillage décrit au chapitre IV, les facteurs de transmission $T_\perp$, correspondant à une vibration lumineuse perpendiculaire au plan d'incidence et $T_\parallel$ correspondant à une vibration parallèle au plan d'incidence, ainsi que les facteurs de réflexion correspondants $R_\perp$ et $R_\parallel$. Les mesures de R' n'ont pas pu être faites.

TABLEAU III

Facteurs de réflexion et de transmission de couches très minces d'argent en incidence oblique.

Angles incidence i_0	20°				30°				45°			
d massique	$T_\parallel$	$R_\parallel$	$T_\perp$	$R_\perp$	$T_\parallel$	$R_\parallel$	$T_\perp$	$R_\perp$	$T_\parallel$	$R_\parallel$	$T_\perp$	$R_\perp$
0,65		4,52		6,14		3,53		7,53		1,36		11,4
1,30	81,6	7,25	79,3	9,40	83,1	5,81	77,6	11,0	85,6	2,57	73,0	15,3
1,95	69,6	10,97	66,8	13,7	71,8	9,05	65,1	15,5	75,2	4,36	60,3	20,1
2,6	61,2	13,5	57,9	16,5	63,2	11,7	56,5	18,7	67,5	6,02	51,9	23,3
3,25	55,3	15,6	52,5	18,6	57,1	13,3	50,7	20,9	61,7	7,44	45,8	26,4
3,92	50,5	17,0	48,2	20,3	52,2	15,1	45,9	22,9		8,64		28,6

Le tableau III donne les résultats des mesures pour les six couches d'argent les plus minces, pour des angles d'incidence dans l'air de 20°, 30° et 45° et la longueur d'onde $\lambda = 5\,461$ Å.

Pour le calcul du facteur de réflexion du support en quartz, relatif à la vibration parallèle, il est nécessaire de tenir compte de l'anisotropie de ce support.

Pour se rendre compte si les couches sont anisotropes, le plus simple est de calculer les valeurs de $R_\perp$ et de $R_\parallel$, à partir des indices et des épaisseurs déterminées dans le paragraphe II du présent chapitre, en supposant la couche isotrope et en tenant compte de l'anisotropie du support. Si ces déterminations sont bonnes, on doit retrouver, par le calcul, les valeurs expérimentales de $R_\perp$. Si la couche est fortement anisotrope on doit trouver, par le calcul, des valeurs de $R_\parallel$ différentes de celles trouvées expérimentalement.

Cette comparaison est faite dans le tableau IV, qui donne pour un angle d'incidence dans l'air de 45° les facteurs de réflexion.

Pour le calcul de $R_\parallel$ nous avons utilisé les formules (3) (8) (9) et (10). $R_\perp$ a été calculé par les formules approchées données par Schopper. On remarque sur ce tableau que $R_\perp$ mesuré et $R_\perp$ calculé sont très voisins, alors que l'accord est moins bon entre $R_\parallel$ calculé et $R_\parallel$ mesuré. Pour quatre couches la valeur calculée est plus faible que celle observée. Cependant, étant donnée la précision que l'on peut espérer de la méthode de détermination des constantes, on ne peut conclure de façon sûre à une anisotropie des couches. Pour la mettre en évidence avec plus de certitude, il faudrait utiliser des incidences plus grandes et déterminer les constantes optiques avec une précision meilleure que celle donnée par les méthodes actuelles.

Tableau IV

Comparaison des facteurs de réflexion calculés en supposant la couche isotrope aux facteurs de réflexion mesurés pour un angle d'incidence de 45°.

d	ν	$\varkappa$	$R_\perp$ cal. en p. 100	$R_\perp$ exp. en p. 100	$R_\parallel$ cal. en p. 100	$R_\parallel$ exp. en p. 100
4,3	1,5	0,4	12,1	11,4	2,40	1,36
5,7	2,25	0,73	15,3	15,3	2,11	2,57
6,3	2,6	1,2	20,9	20,1	2,58	4,36
7,9	2,4	1,5	23,3	23,3	7,04	6,02
9,1	2,0	2,0	26,8	26,4	7,28	7,44
10,1	1,6	2,3	29,0	28,6	7,08	8,64

VI. Action de l'air sur les propriétés optiques des couches rès minces d'argent. — L'action de l'air sur les couches très minces réparées par évaporation n'a pas fait l'objet, jusqu'ici, de nombreuses echerches. Parmi les auteurs qui se sont occupés de ces questions, on eut citer Jagesberger et Schmid (8) qui ont mesuré le facteur de ransmission de couches d'argent préparées par projection cathodique, our une seule longueur d'onde $\lambda = 0,436\ \mu$. Ils ont trouvé, pour des ouches d'épaisseurs inférieures à 4,8 mμ que T augmentait sous 'action de l'air, alors que pour des couches plus épaisses, il diminuait.

M. Perrot (18) et M. Perrot et S. Arcaix (17) ont étudié les variations lu facteur de réflexion côté support R′ et de la résistance électrique le couches très minces d'argent déposées par évaporation thermique ur un support de verre. Leur étude a montré que, pour $\lambda = 5461$ Å, R′ augmentait avec la pression et diminuait lorsque l'on refaisait le ide. Ce phénomène étant reproductible autant de fois qu'on le dési- ait. Dernièrement, M. Perrot et J. P. David (20) se sont attachés à tudier l'influence de divers paramètres sur les propriétés optiques et lectriques de couches très minces d'argent. Leur appareillage, destiné suivre de façon continue l'évolution de R′ et $\varphi_{r'}$, ne leur permettait as les mesures de R et T.

Avec l'appareillage décrit au hapitre VI, nous avons mesuré R, R′ et T sous vide et dans 'air pour plusieurs longueurs l'onde du spectre visible. Ces nesures ont toujours été faites orsque ces facteurs ne variaient ratiquement plus, c'est-à-dire, lans le vide, environ 1/4 d'heure près la projection et, dans 'air, environ 10 minutes après 'entrée de l'air. L'action de 'air est d'ailleurs instantanée, ontrairement à ce qu'avaient rouvé Jagesberger et Schmid : es facteurs de transmission, nesurés 15 jours après la pro- ection, se sont révélés identi- ues à ceux mesurés immédia- ement après l'entrée de l'air.

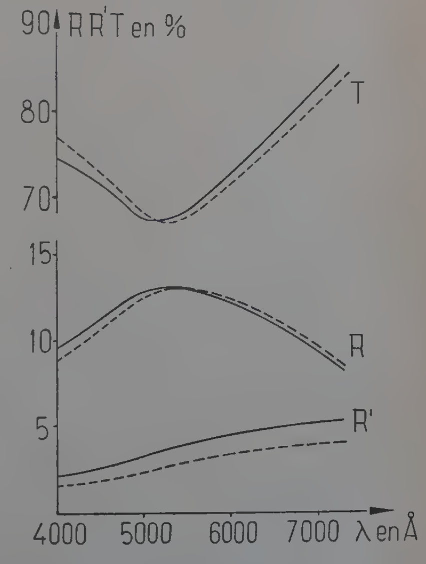


Fig. 21. — Courbes donnant T, R et R′ en fonction de λ. Les courbes correspondant aux mesures dans le vide sont en trait continu.

D'autre part, les phénomènes que nous avons mis en évi- lence (36) *ne sont pas réversi- bles*. Ils consistent en *un*

déplacement des extréma de T, R *et* R′ *vers les grandes longueurs d'onde.*

La figure 21 donne les variations de T, R et R′ en fonction de la longueur d'onde λ. On voit nettement que le minimum de T et de R′ et le maximum de R ont lieu pour des longueurs d'onde plus grandes lorsque la couche a été soumise à l'action de l'air.

Il serait très intéressant de voir comment varient les indices de la couche. Malheureusement, pour des couches aussi minces, la précision des méthodes de détermination des constantes optiques est nettement insuffisante.

On peut cependant se faire une idée du changement de structure de la couche, grâce à la théorie de David exposée plus haut. En effet, s'il est impossible de déterminer séparément les indices ν et ϰ avec précision, on peut par contre calculer de façon précise le produit νϰ (au facteur d près). On obtient (32) :

$$\nu\varkappa = \frac{\lambda}{4\pi d}\,\frac{n_0 n_2}{n_2 - n_0}\,\frac{\mathrm{R}-\mathrm{R}'}{\mathrm{T}} = \frac{\lambda}{4\pi d}\,n_0\,\frac{\mathrm{A}'}{\mathrm{T}}\,.$$

Si l'on suppose que d *ne varie pas avec la longueur d'onde*, on peut connaître la variation du produit $\nu\varkappa d = f(\lambda)$ dans le vide et dans l'air et grâce à l'équation (31) avoir une idée de la variation de la distribution $g(f)$.

On trouve que $g(f)$ varie de telle façon qu'il y a davantage d'ellipsoïdes aplatis dans l'air que dans le vide.

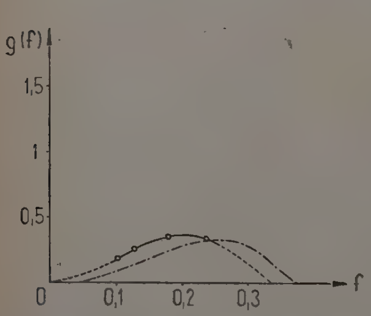


Fig. 22. — Distribution des cristallites en fonction de f, pour une couche mince d'argent dans l'air (trait continu) et pour la même couche dans le vide (trait mixte).

Pour vérifier ces déductions (37), on a supposé, pour la couche la plus mince étudiée au paragraphe IV, une répartition $g(f)$ vide correspondant à la couche dans le vide, déduite de $g(f)$ air (fig. 22) par une translation vers les grandes valeurs de f. A l'aide de ces deux courbes on peut calculer, par les formules 30 et 31, les indices ν et ϰ. Connaissant ces derniers, il est facile de calculer T, R et R′. Pour cela, on utilise les formules approchées données par H. Schopper (35) pour les couches très minces. Dans les résultats ainsi obtenus, on retrouve bien le déplacement des extrema vers les grandes longueurs d'onde.

On peut tenter d'expliquer la variation de $g(f)$ de la façon suivante : les petits cristallites doivent très mal adhérer au support et cela d'autant plus qu'ils sont plus petits. Les chocs des molécules d'air sur

d'aussi petites particules peuvent être suffisants pour les animer d'une sorte de mouvement Brownien à deux dimensions jusqu'à ce qu'elles s'agrègent à des cristallites plus gros. Dans tout ce qui précède, on a négligé en première approximation une variation possible de l'épaisseur de la couche et des constantes optiques à l'intérieur des cristallites de métal. Il est toutefois remarquable qu'avec les hypothèses très simples que l'on a faites, on puisse expliquer théoriquement ces nouveaux faits expérimentaux.

VII. — **Palladium** (14).

Le palladium n'a fait l'objet, à notre connaissance, que d'un travail de Pogany (24) en 1916. Les couches étaient alors préparées par projection cathodique et étudiées pour une seule radiation ($\lambda = 6\,000$ Å).

Il était donc intéressant de reprendre l'étude de ce métal, inoxydable à froid comme l'or et l'argent. On a mesuré R, R′ et T pour cinq longueurs d'onde. Quelques déterminations de φ_r et de $\varphi_{r'}$ ont été faites au moyen de l'appareil et de la méthode décrits au chapitre V. Le tableau V donne les grandeurs mesurées, l'épaisseur massique *dm*, ainsi que les constantes optiques ν, $\varkappa$ et l'épaisseur réelle.

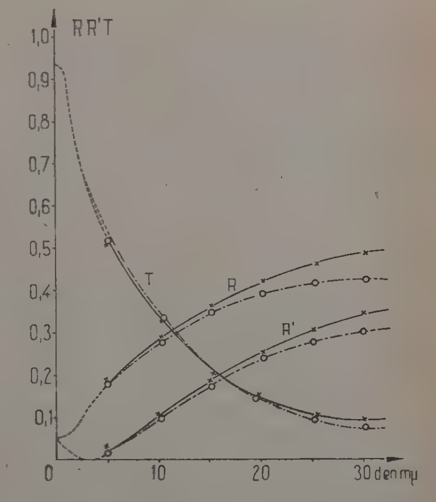


Fig. 23. — Courbes donnant les variations de R, R′ et T, en fonction de l'épaisseur massique pour $\lambda = 3\,404$ Å (traits interrompus et pour $\lambda = 5\,461$ Å (traits pleins).

Les courbes de la figure 23 donnent les variations de T, R et R′ en fonction de l'épaisseur massique pour deux longueurs d'onde ($\lambda = 3\,404$ Å et $\lambda = 5\,461$ Å).

On voit que le facteur de transmission de ces couches est indépendant de la longueur d'onde. Le facteur de réflexion côté support, R′, passe par un minimum pratiquement nul vers 4 mμ. Ce minimum se produit pratiquement pour la même épaisseur massique quelle que soit la longueur d'onde.

Le palladium se comporte donc, à ce point de vue, comme le platine, l'aluminium, le béryllium et le magnésium (30).

Tableau V

Proprietés optiques du palladium en couches très minces.

d_m mμ	T	R	R′	φ_r gr	ν	κ	d_1 mμ	q
				λ = 3 021 Å				
5,05	0,542	0,168	0,009	—	1,15	0,85	—	—
10,1	0,344	0,272	0,082	+ 14	1,3	1,5	20,0	0,50
15,2	0,222	0,340	0,167	+ 16	1,3	1,75	23,8	0,64
20,2	0,144	0,388	0,238	+ 34,4	1,25	1,75	28,8	0,70
25,3	0,096	0,423	0,286	+ 39,2	1,4	1,95	33,2	0,76
30,3	0,062	0,425	0,303	+ 38,0	1,5	2,0	36,2	0,84
				λ = 3 404 Å				
5,05	0,531	0,169	0,011	—	1,2	1,0	—	—
10,1	0,333	0,276	0,089	+ 24,0	1,3	1,4	22,9	0,44
15,2	0,216	0,351	0,177	—	1,4	1,8	25,5	0,60
20,2	0,143	0,403	0,250	+ 22,4	1,4	2,0	28,5	0,71
25,3	0,095	0,431	0,294	+ 36	1,75	2,1	33,2	0,76
30,3	0,063	0,441	0,318	+ 38	1,5	2,1	37,4	0,81

d_m mμ	T	R	R′	φ_r gr	$\varphi_{r'}$ gr	ν	κ	d_1 mμ	q
				λ = 4 358 Å					
5,05	0,517	0,175	0,013	—	+ 198	1,4	1,1	19,4	0,26
10,1	0,317	0,286	0,098	—	—	1,4	1,7	23,7	0,42
15,2	0,207	0,367	0,191	+ 14,4	—	1,6	2,1	25,5	0,60
20,2	0,140	0,423	0,265	—	—	1,6	2,35	28,3	0,71
25,3	0,096	0,465	0,310	—	—	1,85	2,3	32,4	0,78
30,3	0,067	0,484	0,336	—	—	1,8	2,4	36,9	0,82
				λ = 5 085 Å					
5,05	0,512	0,176	0,013	—	+ 174	1,5	1,1	20,0	0,25
10,1	0,314	0,288	0,097	+ 12	—	1,65	1,8	22,7	0,44
15,2	0,207	0,375	0,192	+ 16	—	1,5	2,1	25,0	0,61
20,2	0,143	0,441	0,268	+ 18	—	1,75	2,55	28,4	0,71
25,3	0,101	0,486	0,320	+ 26	—	2,0	2,7	32,2	0,78
30,3	0,072	0,507	0,356	+ 28	—	1,9	2,7	36,8	0,82

d_m mμ	T	R	R′	ν	κ	d_1 mμ	q
			λ = 5 461 Å				
5,05	0,517	0,177	0,013	1,5	1,25	—	—
10,1	0,321	0,288	0,094	1,7	1,95	22,1	0,46
15,2	0,215	0,372	0,187	1,75	2,25	25,4	0,60
20,2	0,150	0,435	0,262	2,0	2,5	28,4	0,71
25,3	0,107	0,477	0,320	2,6	2,75	32,6	0,77
30,3	0,077	0,503	0,358	2,3	2,7	36,2	0,84

La figure 24 résume les variations des indices avec l'épaisseur massique pour $\lambda = 3\,404$ Å et $\lambda = 5\,461$ Å. On peut constater que ν est toujours supérieur à 1 et que $\varkappa$ croît assez régulièrement. Comme il s'agit ici de couches relativement épaisses (comprises entre 5 et 30 mμ) la théorie de David est inapplicable. Celle de Maxwell-Garnett et de D. Malé permet, comme pour l'argent, d'expliquer qualitativement la

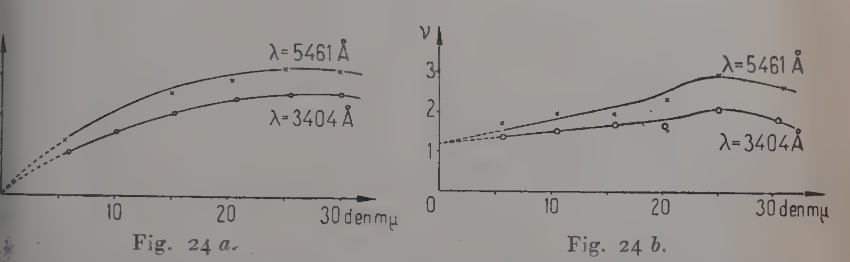


Fig. 24 *a*. Fig. 24 *b*.

Fig. 24. — Courbes donnant les variations des indices de réfraction et d'extinction en fonction de l'épaisseur massique pour $\lambda = 3\,404$ Å et $\lambda = 5\,461$ Å.

variation des indices. En effet, suivant les valeurs de ν_∞ et de $\varkappa_\infty$, la formule (26) ne donne pas toujours un maximum pour ν et pour $\varkappa$. Il peut arriver (13) que ν passe par un maximum et que $\varkappa$ croisse régulièrement de 0 à $\varkappa_\infty$.

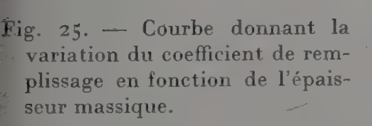
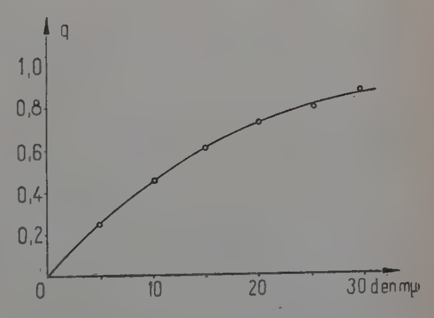


Fig. 25. — Courbe donnant la variation du coefficient de remplissage en fonction de l'épaisseur massique.



Les variations du coefficient de remplissage, en fonction de l'épaisseur massique, sont représentées par la courbe de la figure 25. On voit que des couches de 30 mμ sont encore lacunaires, puisque $q = 0{,}8$ environ.

Pour des couches de 5 mμ d'épaisseur massique $q = 0{,}2$. *L'épaisseur réelle de la couche est alors cinq fois plus grande que l'épaisseur déterminée par pesée.*

Selon Pogany, la courbe représentant la variation de ν en fonction

de d présente un minimum pour 25 mμ (fig. 26). Ces résultats sont donc très différents des nôtres. Ceci est dû au fait que Pogany ne tient pas compte de la variation du facteur de remplissage avec l'épaisseur massique.

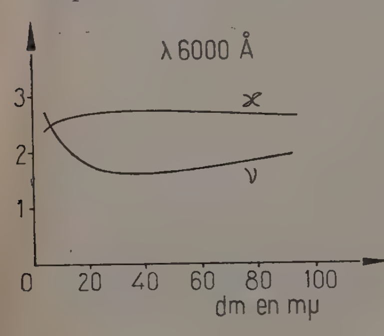


Fig. 26. — Constantes optiques du palladium en couches minces d'après Pogany.

IX. Thallium.

A notre connaissance, le thallium *n'a jamais été étudié du point de vue optique*. Cela tient sans doute au fait que ce métal est très oxydable à l'air et que ses propriétés physiologiques le rendent assez dangereux à manipuler. Il était donc très intéressant d'entreprendre, sous vide, une étude de ses propriétés optiques lorsqu'il est déposé en couches minces.

Nous donnons les résultats de cette étude dans la première partie de ce chapitre. Dans la deuxième partie, nous étudions l'action de l'air sur ces couches minces. Cette action, qui pour l'argent semblait se limiter à un phénomène mécanique, se complique ici du fait de la corrosion du métal par l'oxygène de l'air.

I. Étude sous vide des propriétés optiques. — Dans une première série d'expériences, le thallium a été déposé sur un support en silice fondue, à la vitesse de 30 mμ à la minute, sous un vide de 5.10^{-5} mm de Hg.

Dans le vide, les propriétés optiques évoluent très lentement en fonction du temps. Les variations des facteurs de transmission et de réflexion sont de l'ordre de 1 à 2 p. 100 en 1 heure. Par exemple, pour une couche d'épaisseur massique de 25,7 mμ et pour $\lambda = 5\,461$ Å, les facteurs de réflexion et de transmission, mesurés une demi-heure après la projection, avaient les valeurs suivantes :

$T = 0{,}074$, $R' = 0{,}391$, $R = 0{,}527$. Les mêmes facteurs, mesurés 5 heures après, avaient pour valeurs :

$T = 0{,}0795$, $R' = 0{,}361$, $R = 0{,}543$.

TABLEAU VI

Facteurs de transmission et de réflexion de couches minces de thallium déposées sur un support en silice.

d_m en mμ épaisseur massique	T en p. 100	R en p. 100	R′ en p. 100
	λ = 5 461 Å		
8,5	52,2	22,5	12,0
12,8	29,5	33,3	21,6
17,0	17,0	41,2	27,7
21,4	10,8	46,8	32,2
25,7	7,4	52,5	39,1
44,0	3,1	62,7	47,5
66	1,1	36,0	31,0
88	0,27	22,4	22,6
110	0.057	17,4	13,9
132	0.01	17,25	10,2

Le tableau VI rassemble les valeurs de R, R′ et T mesurées sous le vide, une demi-heure environ après la projection.

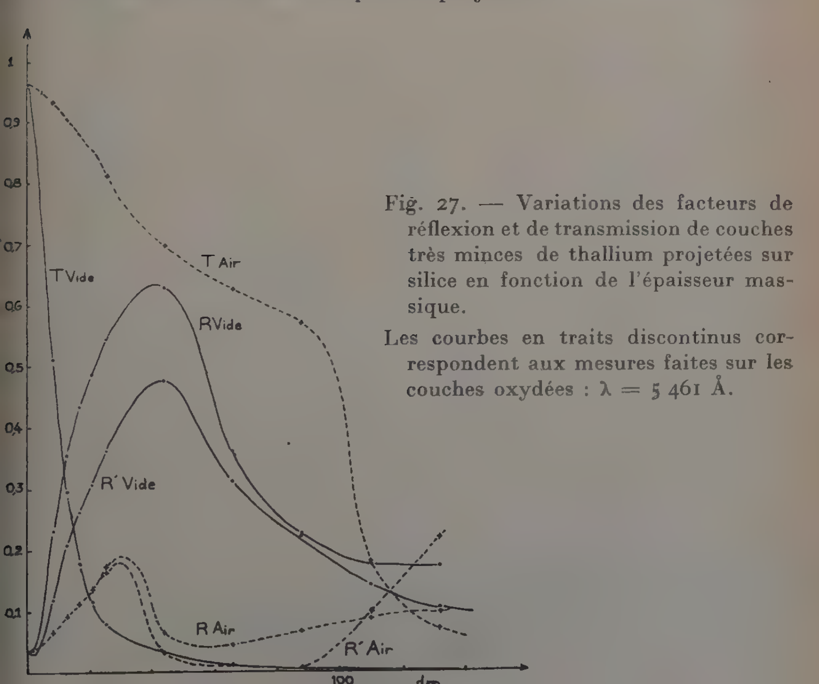


Fig. 27. — Variations des facteurs de réflexion et de transmission de couches très minces de thallium projetées sur silice en fonction de l'épaisseur massique.

Les courbes en traits discontinus correspondent aux mesures faites sur les couches oxydées : λ = 5 461 Å.

La figure 27 résume les variations de ces grandeurs en fonction de l'épaisseur massique. On voit que R et R′ présentent des oscillations importantes, ce qui laisserait supposer que le coefficient d'absorption, $k = \frac{\varkappa}{\nu}$, de la couche est faible. Mais, dans ce cas, T devrait aussi présenter des oscillations, or, on n'en observe aucune. Il est donc vraisemblable que les indices (donc la structure) changent quand l'épaisseur de la couche augmente.

Dans une deuxième série d'expériences, les couches ont été déposées sur un support en quartz cristallin. Les facteurs de réflexion et de transmission de ces couches ont été mesurés pour trois longueurs d'onde : $\lambda = 4\,000$ Å, $\lambda = 5\,461$ Å et $\lambda = 7\,000$ Å. Ils sont donnés dans le tableau VII.

TABLEAU VII

Facteurs de réflexion et de transmission de couches minces de thallium déposées sur un support en quartz cristallin.

d_m en mμ	λ = 4 000 Å			λ = 5 461 Å				λ = 7 000 Å		
	T en o/o	R en o/o	R′ en o/o	T en o/o	R en o/o	R′ en o/o	φ_r' en gr	T en o/o	R en o/o	R′ en o/o
7,3	59,2	15,7	3,8	83	8,4	3,6		90,5	6,4	4,2
10,9	27,7	34,2	15,5	54,8	21,2	12,4		73,2	15,3	8,4
14,5	12,4	43,8	25,2	26,6	34,2	23,9		49,6	26,4	15,4
18,2	9,3	48	28,4	18,1	40,8	30,9	— 221	28,1	33,9	19,7
21,8	8,2	48,6	27,7	13,9	44,2	33,1	— 220	21,4	38,2	21,7

Quelques mesures de changement de phase ont été faites pour $\lambda = 5\,461$ Å. On remarque nettement sur la figure 28 qui donne les courbes exprimant les variations de T, R et R′ en fonction de l'épaisseur massique, que ces couches sont plus réfléchissantes pour les faibles longueurs d'onde que pour les grandes. Inversement, le facteur de transmission T augmente avec la longueur d'onde

Ces couches qui ont été déposées dans les mêmes conditions que les précédentes ne sont pas homogènes. En effet, pour $\lambda = 4\,000$ Å, on ne peut pas déterminer les indices, car les courbes $\nu = f_1(\varkappa)$ et $\nu = f_2(\varkappa)$ (chapitre II) ne se coupent pas. Pour les deux autres longueurs d'onde, la détermination de ν et de $\varkappa$ est possible mais l'épaisseur que l'on trouve pour chaque couche varie avec la longueur d'onde dans des proportions bien plus grandes que celles résultant de l'imprécision de la méthode employée. Il est possible que l'on puisse obtenir des couches plus homo-

gènes avec des conditions de préparation différente, en particulier, avec des vitesses de projection plus faibles ou en refroidissant le support. Si cela était possible, il serait très intéressant de faire des mesures pour un plus grand nombre de longueurs d'onde dans l'ultra-violet et l'infra-rouge, car il semble, d'après les résultats expérimentaux donnés plus haut, qu'il existe une bande d'absorption vers les courtes longueurs d'onde.

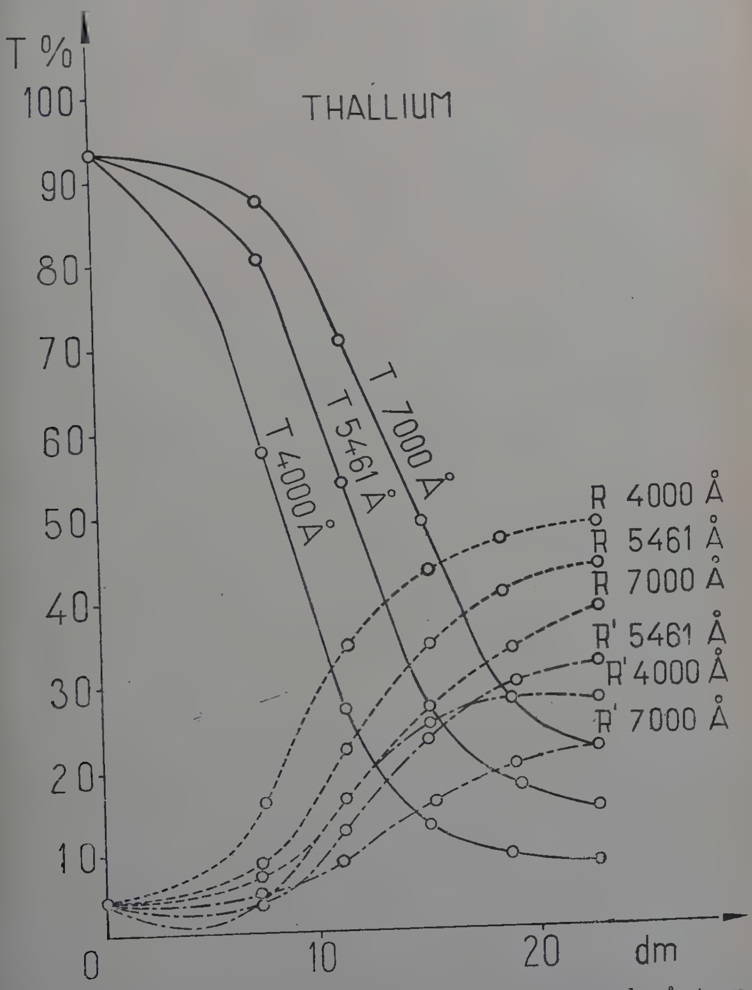


Fig. 28. — Variation, en fonction de l'épaisseur massique, des facteurs de transmission et de réflexion des couches très minces de thallium déposées sur quartz pour $\lambda = 4\,000$ Å, $\lambda = 5\,461$ Å et $\lambda = 7\,000$ Å.

II. Action de l'air sur les couches minces de thallium. — 1) Généralités sur l'oxydation des métaux. — Lorsque l'oxygène réagit sur un métal, il se forme à la surface de ce dernier une couche d'oxyde qui peut être plus ou moins protectrice. Pilling et Bedworth (23) classent les métaux en deux catégories selon que l'oxyde occupe un volume inférieur ou supérieur à celui du métal détruit pour le produire.

Si la masse volumique d'un oxyde est D et sa masse moléculaire M, le volume occupé par 1 molécule est M/D ; si m est la masse de métal contenu dans la masse M d'oxyde et d la masse volumique du métal, le volume du métal détruit pour produire la masse M d'oxyde est m/d.

Si $\frac{Md}{mD} < 1$ l'oxyde ne peut isoler efficacement le métal de l'oxygène et l'oxydation se poursuit à une vitesse constante. Dans cette catégorie se rangent les métaux alcalins et alcalino-terreux.

Si par contre $\frac{Md}{mD} > 1$ la couche d'oxyde recouvre complètement le métal et l'oxydation peut être ralentie et même arrêtée. Pour que l'oxydation continue il faut que l'oxygène ou le métal (ou les deux ensemble) puissent traverser la couche d'oxyde. Les lois qui régissent la formation de la couche d'oxyde sont alors fixées par la vitesse de diffusion des atomes, molécules ou ions à travers la couche et par la vitesse de la réaction chimique. Si l'on suppose que c'est l'oxygène qui diffuse à travers la couche suivant la loi de Fick, on a (1) :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\mathfrak{D}(C_0 - C_1)}{x} \qquad (32)$$

avec x épaisseur de la couche, C_0 et C_1 concentrations de l'oxygène à la surface de séparation oxyde-air et à la surface de séparation oxyde-métal, $\mathfrak{D}$ constante de diffusion. Si Kc est la constante de vitesse de la réaction chimique entre l'oxygène et le métal, on a :

$$\frac{dx}{dt} = KcC_1. \qquad (33)$$

Lorsque le régime permanent est établi, toutes les molécules d'oxygène parvenant par diffusion à la surface du métal réagissent, en formant avec ce dernier des oxydes, et on peut écrire :

$$\frac{dx}{dt} = KcC_1 = \frac{\mathfrak{D}(C_0 - C_1)}{x} = \frac{\mathfrak{D}Kc}{\mathfrak{D} + Kcx} C_0.$$

En intégrant cette équation, on trouve :

$$\frac{x^2}{\mathfrak{D}} + \frac{2x}{Kc} = 2C_0t + A'. \qquad (34)$$

A′ est une constante d'intégration qui doit être nulle si on suppose qu'à $t = 0$ le métal n'est pas oxydé. Si on considère que l'épaisseur de la

ouche d'oxyde est proportionnelle à la masse de métal qui s'est oxydée it si on appelle y cette masse, on a :

$$\frac{y^2}{\mathfrak{D}'} + \frac{2y}{K'c} = 2C_0t. \quad (35)$$

La courbe donnant la masse de métal oxydé en fonction du temps a lonc une allure parabolique.

La formule (35) montre que l'on doit pouvoir déterminer les consantes $\mathfrak{D}'$ et $K'c$ si on opère sur des quantités de métal assez petites pour que :

$$\frac{y^2}{\mathfrak{D}'} \quad \text{et} \quad \frac{2y}{K'c}$$

oient du même ordre de grandeur. Si le premier terme est très grand par rapport au second on pourra seulement déterminer $\mathfrak{D}'$.

En opérant sur des couches très minces, nous avons pensé qu'il était possible de se rapprocher de la condition énoncée plus haut et, par conséquent, de déterminer les constantes de diffusion $\mathfrak{D}'$ et de vitesse de éaction $K'c$.

Pour le thallium, le coefficient de Pilling et Bedworth $\left(\frac{Md}{mD}\right)$ est égal 1,1, il était donc à prévoir que la couche d'oxyde (Tl_2O) serait protecrice et que son accroissement se ferait suivant la loi exprimée par la elation (35). Pour étudier l'oxydation de ces couches minces de thallium, nous avons mis au point une méthode très simple, dont la desription fait l'objet du paragraphe suivant.

2) Méthode utilisée pour étudier l'oxydation des couches (38). — e principe de la méthode est le suivant : sur un support prismatique ransparent on projette simultanément cinq couches de métal d'épaiseurs croissantes, avec l'appareillage décrit au chapitre VI. Lorsqu'on ait entrer l'air dans l'enceinte, l'oxydation des couches se traduit par es variations des facteurs caractérisant leurs propriétés optiques T, R, R' ou $\varphi_{r'}$). En mesurant un de ces facteurs (T par exemple) à es intervalles de temps réguliers et aussi rapprochés que possible, on eut repérer l'instant à partir duquel ce facteur ne varie pratiquement lus. On considère alors que la couche est complètement oxydée. La asse de métal oxydé se détermine très facilement puisqu'on connaît épaisseur massique de chaque couche. Cette méthode, très simple, est ependant très sensible. Comparée à la méthode classique qui consiste déterminer la masse d'oxyde formé par l'accroissement de masse d'un chantillon (donc par la masse d'oxygène ayant réagi) *elle est environ 50 fois plus sensible*. En effet, en déterminant la masse de métal qui réagi, on augmente la sensibilité dans le rapport des masses de thalum et d'oxygène qui interviennent dans la réaction, soit dans le rapport :

$$r = \frac{2 \times 204}{16} = 25,5.$$

D'autre part, comme dans la méthode de projection utilisée on pès une masse de métal par unité de surface 14 fois plus grande que cell contenue dans la couche la plus mince, on obtient bien une sensibilit 350 fois plus grande.

3) Résultats expérimentaux. — L'action de l'air, qui est très rapid sur les couches les plus minces, se traduit d'abord pour la couche man

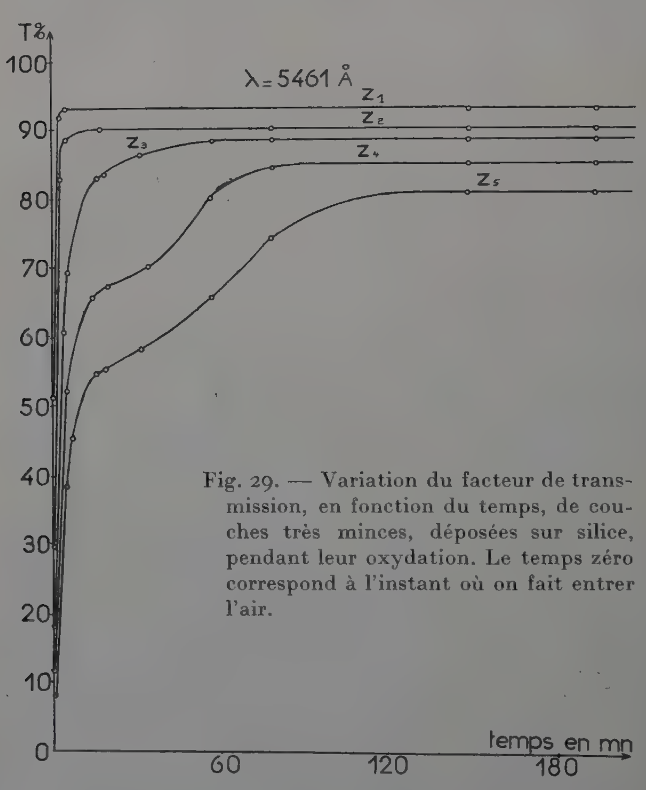


Fig. 29. — Variation du facteur de transmission, en fonction du temps, de couches très minces, déposées sur silice, pendant leur oxydation. Le temps zéro correspond à l'instant où on fait entrer l'air.

quée Z_1 sur la figure 29 (couche la plus mince) par une diminution d facteur de transmission T, pendant une fraction de seconde, puis pa une forte augmentation dans les secondes qui suivent. Cette action doi être, d'abord, comme pour les couches d'argent, une action mécaniqu qui bouleverse la structure de la couche, et ensuite une réaction d'oxyda tion. Comme la diminution de T est très rapide par rapport à la duré de l'évolution de la couche on peut négliger la durée de ce phénomène On ne peut d'ailleurs que déceler cette diminution car la période d galvanomètre utilisé (3 secondes) est grande par rapport à la durée d phénomène. Pour les trois séries de couches étudiées dans le premie

paragraphe de ce chapitre, les résultats ont été assez reproductibles (couches dont l'épaisseur massique est inférieure à 50 mμ).

Les figures 29 et 30 donnent les courbes montrant les variations du

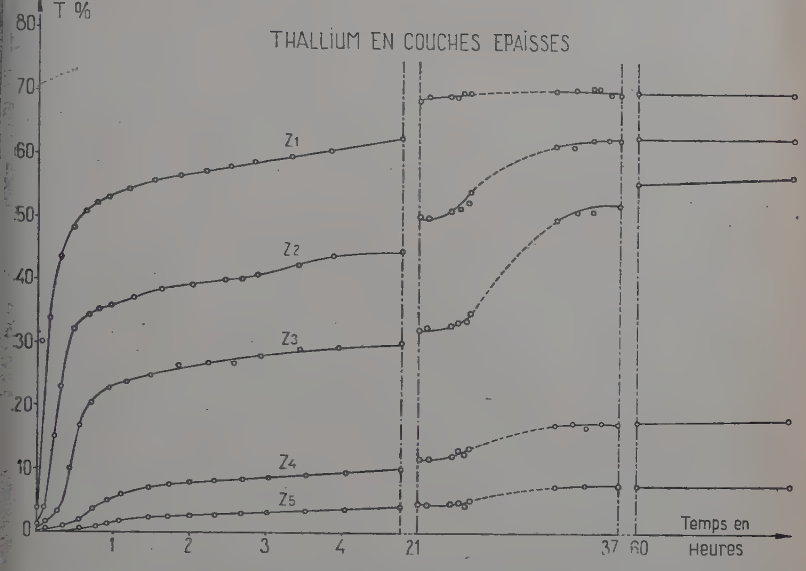


Fig. 30. — Variations en fonction du temps du facteur de transmission de couches épaisses de thallium pendant leur oxydation.

facteur de transmission T en fonction du temps. Sur la figure 31 on voit que la courbe donnant la masse de métal oxydé en fonction du temps a bien l'allure parabolique. La couche d'oxyde de thallium est donc bien protectrice.

Sur la figure 29 on remarque que la variation de T est régulière pour les trois couches les plus minces, tandis que pour les couches 4 et 5 les courbes $T = f(t)$ paraissent être constituées de deux parties d'allure exponentielle, ce qui laisserait supposer que l'oxydation se fait en deux temps. Dans un premier stade la vitesse d'oxyda-

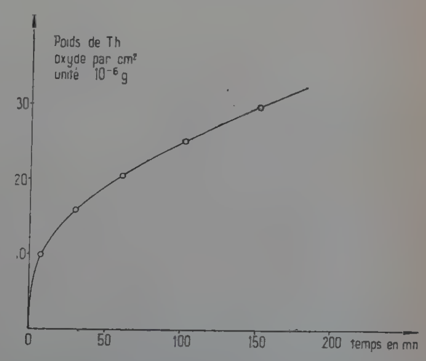


Fig. 31. — Courbe d'oxydation du thallium en couches minces à la température de la salle (20° C environ).

tion décroît lorsque l'épaisseur d'oxyde augmente. Dans un second stade elle augmente, pour diminuer ensuite de nouveau. Ce phénomène pourrait s'expliquer par la détérioration (craquellement) de la couche continue d'oxyde, sous l'effet de tensions internes lorsque son épaisseur atteint une certaine valeur critique.

L'allure anormale de ces courbes peut aussi s'expliquer par la variation de compacité du métal à l'intérieur de la couche. Il se pourrait très bien que des couches de passage très lacunaires, dans lesquelles la vitesse de diffusion est plus grande, encadrent une couche de métal plus compacte. Il est d'ailleurs possible que les deux phénomènes, craquellement et couches de passage, coexistent.

Ces conclusions paraissent confirmées par les courbes de la figure 30 relatives à des couches plus épaisses. Les courbes représentant T en fonction du temps ont alors, au départ, une pente très forte, puis présentent ensuite un palier. Ce palier, pour les courbes marquées Z_2 et Z_3, paraît légèrement ondulé, ce qui laisserait supposer que des craquellements successifs se produisent.

Pour les couches d'épaisseurs massiques égales à 110 et 132 mμ (Z_4 et Z_5) T ne varie pratiquement plus 40 heures après l'entrée de l'air, alors que pour des couches plus minces, il varie encore. Il se pourrait que ces couches plus épaisses soient plus compactes, tout au moins au milieu, et que les couches d'oxyde formées soient assez comprimées pour ne plus laisser passer l'oxygène.

Les mesures de T, R et R′ (fig. 27) relatives à des couches complètement oxydées montrent, qu'en incidence normale, la diffusion de la lumière ne peut pas être mise en évidence pour les couches les plus minces. Pour les quatre premières couches ($d_m \leqslant 21{,}4$ mμ) on a $T + R = T + R' = 1 \pm 0{,}003$. Pour la couche la plus épaisse (Z_5), $T + R = 0{,}98$. En les éclairant par un faisceau de lumière très intense on voit nettement que la couche la plus épaisse est diffusante.

4) Calcul de la constante de vitesse de réaction. — Comme on le voit, les phénomènes d'oxydation du thallium en couches très minces sont difficiles à interpréter. Cela tient surtout à la structure complexe de ces couches. Il est donc à prévoir que l'équation (35), établie en étudiant l'oxydation du métal massif, ne peut représenter qu'imparfaitement les phénomènes dont nos couches sont le siège. *Cette équation peut s'appliquer en toute rigueur à des couches minces si celles-ci sont homogènes et continues.* Si elles sont granulaires ou lacunaires, il doit y avoir :

1) attaque du métal en surface ;

2) pénétration de l'oxygène entre les grains et dans les lacunes ayant pour conséquence une attaque sélective en profondeur.

Les phénomènes de diffusion sont de trois sortes :

1) diffusion dans le réseau régulier d'oxyde avec la même constante de diffusion que celle utilisée pour établir la formule (35);
2) diffusion intergranulaire plus rapide que la précédente ;
3) diffusion à travers les fentes éventuelles de la couche d'oxyde.

Il est donc à prévoir que la constante de diffusion qui régit l'oxydation d'un métal en couche mince doit être différente de celle qui s'applique à l'oxydation du métal massif. Cette constante doit être fonction de la structure de la couche. Dans ce qui suit *nous admettrons que, pour des couches de structures identiques, l'équation* (35) *est valable* avec une constante de vitesse de réaction chimique $K'c$ égale à celle relative au métal massif et avec une constante de diffusion $\mathfrak{D}'$ dépendant de la structure de la couche.

Le calcul de $K'c$ et de $\mathfrak{D}'$ est facile si on admet que des couches d'épaisseurs voisines ont la même structure. Il suffit d'appliquer l'équation (35). On connaît, pour ces couches, y et t, on a donc à résoudre un système de deux équations à deux inconnues.

Appliquée aux couches déposées sur quartz ($d_m = 10{,}9$ et $14{,}5$ mμ) l'équation (35) a donné les valeurs suivantes, pour les constantes :

$$\mathfrak{D}' \simeq 10^{-9}\ \text{g/cm}^3/\text{s} \qquad \text{et} \qquad K'c \simeq 0{,}5\ 10^{-3}\ \text{cm}^3/\text{s}$$

$K'c$ est donné d'une façon plus simple par la tangente à la courbe à l'origine ; de cette façon, on obtient :

$$K'c = 0{,}6\ 10^{-3}\ \text{cm}^3/\text{s}.$$

Pour ce calcul on a admis qu'il n'y avait pas de discontinuité entre la concentration de l'oxygène dans l'air, et la concentration de l'oxygène dans la couche d'oxyde au voisinage de l'air. On a donc pris :

$$C_0 = 2{,}8\ 10^{-4}\ \text{g/cm}^3.$$

Avec des couches plus épaisses, le calcul de $K'c$ n'est plus possible, on obtient des valeurs négatives. Cela provient de ce que le coefficient $\mathfrak{D}'$ diminue trop quand l'épaisseur augmente.

5) CONCLUSION. — L'étude des propriétés optiques des couches très minces de thallium sous le vide nous a conduit à penser que ces couches n'étaient pas homogènes. L'étude cinétique de l'oxydation de ces couches, grâce à une nouvelle méthode optique très simple et très sensible nous a permis de montrer que la couche d'oxyde de thallium formée était protectrice. Du fait de la très faible quantité de métal entrant en jeu dans la réaction, *il nous a été possible de donner un ordre de grandeur de la constante de vitesse* de la réaction d'oxydation du thallium à l'air sec et à la température ordinaire.

X. Plomb.

Il ne semble pas que les couches très minces de plomb aient fai[t] l'objet, jusqu'ici, de nombreuses recherches. G. B. Sabine (33) a étudi[é] le facteur de réflexion de couches très épaisses (opaques) de plomb entre 400 et 4 400 Å. H. Hartzler (7) a mesuré le facteur de transmission, en incidence normale, de couches épaisses de divers métaux, don[t] le plomb. On ne trouve pas dans la littérature, l'exposé de travaux s[e] rapportant aux couches dont l'épaisseur est inférieure à 50 mμ. Je m[e] suis proposé d'étudier, sous le vide et dans l'air, les propriétés optique[s] des couches très minces de plomb, en particulier pour déterminer si ce[s] couches sont, en première approximation, homogènes ou non.

Les couches ont été projetées sur quartz à la vitesse de 1 mμ pa[r] seconde, sous une pression de $5 . 10^{-5}$ mm de mercure. On a mesuré le[s] facteurs de réflexion et de transmission R, R′ et T pour quatre lon[-]gueurs d'onde : $\lambda = 3\,700$ Å, $\lambda = 4\,358$ Å, $\lambda = 5\,461$ Å et $\lambda = 7\,000$ Å. Le changement de phase à la réflexion, côté support, $\varphi_{r'}$, a été mesur[é] seulement pour 5 461 Å.

Des mesures rapides de conductibilité électrique dans l'air ont permi[s] de déterminer l'épaisseur massique à partir de laquelle les couche[s] deviennent conductrices.

Dans le vide, les propriétés optiques varient lentement en fonctio[n] du temps. Pour éviter que cette variation ne nuise à la déterminatio[n] des constantes optiques, on a groupé les mesures concernant une mêm[e] longueur d'onde. En agissant de cette façon, T, R et R′ ne varient qu[e] de quelques millièmes en valeur absolue pendant le temps nécessair[e] pour faire les mesures.

Le tableau VIII donne les résultats obtenus pour cinq couches d'épaisseurs massiques comprises entre 11 et 34 mμ.

En général, les facteurs de réflexion et de transmission, ainsi que le changement de phase $\varphi_{r'}$, varient lorsqu'on fait entrer l'air dans la cloche à évaporation. Ces variations sont très rapides. Des mesures de facteurs de transmission pour $\lambda = 5\,461$ Å faites immédiatement après l'entrée de l'air et 15 heures après, montrent que T n'a pas changé durant cet intervalle de temps.

L'action de l'air est donc instantanée. Elle est pratiquement nulle pendant les heures qui suivent l'entrée de l'air dans la cloche. La couche d'oxyde qui se forme doit être *complètement protectrice dans l'air sec.*

On remarque que les variations de T, lorsqu'on passe du vide dans l'air, sont importantes pour les grandes longueurs d'onde et les faibles épaisseurs, alors que R ne varie que très peu, tandis que R′ diminue de plus de 10 p. 100. Dans les mêmes conditions, pour $\lambda = 3\,700$ Å, R et R′ varient davantage que dans le visible.

TABLEAU VIII. — *Facteurs de réflexion et de transmission, sous vide et dans l'air, de couches très minces de plomb déposées sur un support en quartz.*

d_m en mμ	Vide			Air		
	T en o/o	R en o/o	R′ en o/o	T en o/o	R en o/o	R′ en o/o
			λ = 3 700 Å			
11,4	48,5	22,1	10,6	46,9	19,0	4,52
17,1	28,9	34,7	21,6	28,4	30,1	12,8
22,6	16,9	43,5	30,0	17,4	38,0	20,0
28,5	12,0	45,3	32,6	12,5	39,9	23,9
34,2	10,2	40,8	31,5	10,3	36,7	24,2
			λ = 4 358 Å			
11,4	61,7	15,9	7,84	56,8	16,4	4,61
17,1	40,2	27,4	16,4	36,3	27,5	12,1
22,6	25,4	37,0	24,7	23,0	37,2	20,0
28,5	16,8	42,2	29,1	15,6	41,8	24,3
34,2	12,9	42,0	29,8	12,0	42,4	25,7

d_m en mμ	Vide				Air			
	T en o/o	R en o/o	R′ en o/o	$\varphi_{r'}$ en gr	T en o/o	R en o/o	R′ en o/o	$\varphi_{r'}$ en gr
				λ = 5 461 Å				
11,4	74,5	11,3	5,35	— 85,6	69,8	12,1	3,48	— 108
17,1	55,5	20,6	11,1	— 132	50,3	20,9	8,55	— 143
22,6	37,2	30,0	18,1	— 159	35,0	29,8	15,0	— 180
28,5	26,8	36,6	23,1	— 191	24,9	35,6	20,2	— 201
34,2	19,9	39,6	25,4	— 188	18,7	38,7	22,4	— 207

d_m en mμ	Vide			Air		
	T en o/o	R en o/o	R′ en o/o	T en o/o	R en o/o	R′ en o/o
			λ = 7 000 Å			
11,4	78,0	9,9	4,49	74,8	10,2	3,00
17,1	61,3	17,5	8,91	57,2	18,0	6,22
22,6	44,2	26,2	14,90	41,2	26,6	11,5
28,5	32,3	32,8	19,9	31,0	32,7	16,1
34,2	25,0	37,0	22,9	24,2	36,9	19,2

Le changement de phase $\varphi_{r'}$ pour $\lambda = 5\,461$ Å, est toujours un retard qui va augmentant avec l'épaisseur. Pour une couche donnée l'entrée de l'air dans l'enceinte tend à augmenter ce retard.

Il est à noter que ces couches dans l'air ne sont pas encore conductrices. Elles ne le deviennent que pour des épaisseurs supérieures à 65 mμ.

Les indices et l'épaisseur réelle déterminés par la méthode de Malé sont donnés dans le tableau IX. Dans certains cas, cette méthode donne

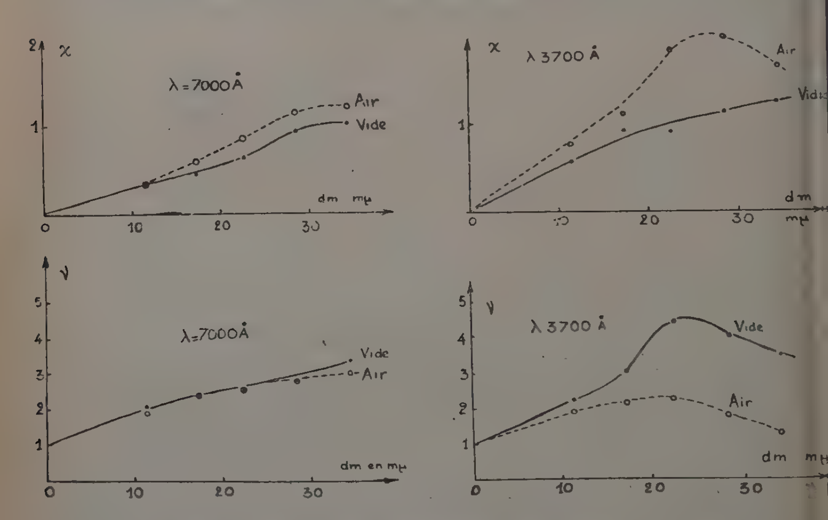


Fig. 32. — Variation des indices des couches très minces de plomb en fonction de l'épaisseur massique, dans le vide et dans l'air, pour $\lambda = 3\,700$ Å et $\lambda = 7\,000$ Å.

si on n'utilise que R, R′ et T deux solutions pour les indices. A ces solutions, peuvent correspondre des épaisseurs voisines. Le doute se lève alors très facilement si on connaît $\varphi_{r'}$. Pour $\lambda = 5\,461$ Å, la connaissance du changement de phase nous a permis d'éliminer les valeurs de ν et de $\varkappa$ telles que $\nu < \varkappa$. Par continuité, pour les autres longueurs d'onde, nous avons pris la solution correspondante.

Si on trace les courbes donnant ν et $\varkappa$, en fonction de l'épaisseur massique dans le vide et dans l'air, on constate que dans le visible ν et $\varkappa$ ne varient que très peu lorsqu'on passe du vide dans l'air.

Par contre, dans l'ultra-violet, ν et $\varkappa$ varient beaucoup. La figure 32 donne la variation des indices en fonction de l'épaisseur massique pour $\lambda = 7\,000$ Å et $\lambda = 3\,700$ Å.

Pour $\lambda = 7\,000$ Å les courbes donnant ν dans l'air et dans le vide

TABLEAU IX

Indices et épaisseurs de couches minces de plomb sous vide et dans l'air.

d_m en mμ	Vide			Air		
	d	ν	ϰ	d	ν	ϰ
λ = 3 700 Å						
11,4	24	2,25	0,56	23	1,9	0,76
17,1	29	3,0	0,9	29	2,15	1,1
22,6	32	4,4	0,88	26	2,25	1,8
28,5	36	4,0	1,1	31,5	1,75	1,95
34,2	43,7	3,5	1,2	41	1,3	1,6
λ = 4 358 Å						
11,4	26	2,0	0,36	23	2,05	0,55
17,1	29	2,45	0,65	30	2,45	0,9
22,6	33	3,45	0,76	—	—	—
28,5	36	3,9	1,3	—	—	—
34,2	43	3,14	1,29	37	1,8	2,08
λ = 5 461 Å						
11,4	21	2,0	0,3	23,3	1,9	0,4
17,1	27	2,4	0,6	27,8	2,3	0,62
22,6	33	2,65	0,7	30,2	2,7	1,0
28,5	33	3,55	1,06	35	3,35	1,0
34,2	38	4,35	0,78	42,5	3,2	1,28
λ = 7 000 Å						
11,4	20	2,1	0,35	24	1,9	0,34
17,1	27	2,45	0,45	24	2,4	0,6
22,6	36	2,5	0,62	33,6	2,6	0,85
28,5	37	2,8	0,95	33,8	2,8	1,15
34,2	45	3,4	1,02	42,2	3,0	1,2

sont pratiquement confondues. Par contre, pour λ = 3 700 Å et pour certaines épaisseurs, ν diminue de moitié, alors que ϰ augmente dans les mêmes proportions lorsqu'on passe du vide dans l'air.

Pour une même couche et pour plusieurs longueurs d'onde dans le vide et dans l'air, les épaisseurs déterminées sont assez voisines, ce qui montre qu'en première approximation les couches peuvent être considérées comme homogènes. On *peut dire aussi que lorsque la couche passe du vide dans l'air, son épaisseur ne varie pratiquement pas,* alors que *son indice complexe,* $n = \nu - j\varkappa$, *varie beaucoup plus dans l'ultra-violet que dans le visible.*

Cette variation des indices devrait s'expliquer par une variation de structure de la couche sous l'effet de la pression, et par l'oxydation superficielle des cristallites. Il est très difficile de se rendre compte ici de l'importance relative de ces deux phénomènes. Si, cependant on peut négliger l'influence de la couche superficielle d'oxyde, on peut dire que la variation plus importante des indices pour $\lambda = 3\,700$ Å peut provenir de la présence d'une bande d'absorption dans le proche ultra-violet. En effet, les constantes optiques du plomb liquide données par les *International Critical tables*, d'après Kent (9) sont telles que $k = \frac{\varkappa}{\nu}$ augmente de 1,77 à 2,28 quand λ diminue de 5 790 Å à 4 360 Å ; or, que ce soit dans la théorie de Malé ou dans la théorie de David, la variation de structure a d'autant plus d'influence sur la valeur des indices de la couche que le coefficient d'extinction du métal massif, $k = \frac{\varkappa}{\nu}$ est grand. La moyenne des épaisseurs, pour chaque couche, donne les coefficients de remplissage suivants :

0,49, 0,61, 0,70, 0,82, 0,82

à épaisseur égale, ces coefficients de remplissage sont du même ordre de grandeur que ceux relatifs aux couches minces de palladium. Ils sont nettement inférieurs à ceux des couches minces d'or et d'argent.

XI. Sodium et calcium.

Ces métaux, très oxydables, ne peuvent s'étudier que dans un vide très poussé. Sous une pression de $4\ 10^{-5}$ mm de Hg ils s'oxydent si vite qu'il est vain d'essayer de faire des mesures dans le but de déterminer les constantes optiques. Cependant, il est intéressant de voir comment s'oxydent ces métaux en couches minces, et de comparer ces résultats avec ceux obtenus avec du métal massif par d'autres auteurs.

I. Oxydation du sodium. — Dans le chapitre IX nous avons supposé implicitement, pour interpréter la variation du facteur de transmission avec le temps, qu'il y avait proportionnalité entre le facteur de transmission et l'épaisseur de la couche d'oxyde formée. Cela ne peut être qu'une première approximation. Pour relier le facteur de transmission à l'épaisseur de la couche d'oxyde il faut, dans l'hypothèse de couches homogènes et continues, considérer le système de couches doubles métal-oxyde. Si dans un tel système, on appelle x l'épaisseur de la couche d'oxyde et d l'épaisseur totale des deux couches, le facteur de transmission T est donné par l'expression (31) :

$$T = \frac{n_3}{n_0} \left| \frac{(1 + r_1)(1 + r_2)(1 + r_3) e^{jp_1} e^{jp_2} e^{js}}{(r_1 r_2 + e^{2jp_1}) e^{2jp_2} + (r_1 + r_2 e^{2jp_1}) r_3} \right|^2$$

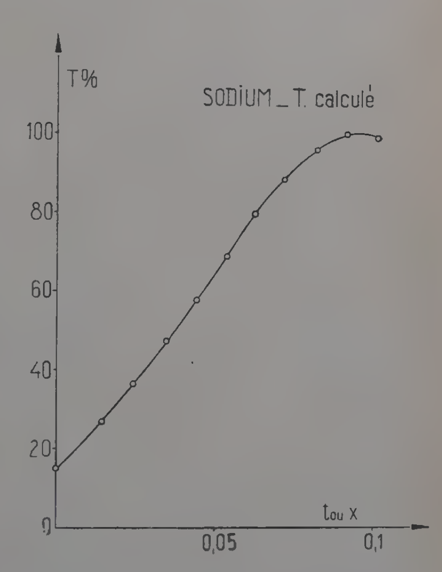
vec les notations habituelles (26) :

n_1 = indice de l'oxyde,
n_2 = indice du métal,
n_3 = indice du support.

Les indices n_1 et n_3 étant réels, les quantités e^{jp_1} et e^{js} ont pour odule 1. Par suite, T peut se mettre sous la forme :

$$T = \frac{n_3}{n_0}\left|\frac{(1 + r_1)(1 + r_2)(1 + r_3)}{(r_1r_2 + e^{2jp_1})e^{jp_2} + r_3e^{-jp_2}(r_1 + r_2e^{2jp_1})}\right|^2$$

omme x est contenu dans p_1 et dans p_2 il n'y a pas de relation simple ntre T et x.



g. 33. — Variation théorique du facteur de transmission d'une couche de sodium, d'épaisseur égale à $\frac{\lambda}{10} = 54,6$ mμ, pendant son oxydation. En abscisse on a porté l'épaisseur de la couche d'oxyde en fraction de longueur d'onde, ou le temps multiplié par $\frac{dx}{dt} \times \frac{1}{\lambda}$ en supposant $\frac{dx}{dt}$ = constante.

Pour montrer qu'en première approximation T est proportionnel, ans certaines limites, à x, nous avons tracé la courbe théorie $T = f\left(\frac{x}{\lambda}\right)$. Pour calculer les points de cette courbe, nous avons pris ndice de la couche métallique égal à $n_2 = 0,05 - 2,2\,j$ et $n_3 = 1,46$. indice de l'oxyde formé est inconnu, mais en remarquant que les uches d'oxyde sont antireflets, on peut, sans grande erreur, suppor $n_1 \simeq 1,3$. L'épaisseur de la couche métallique, supposée homogène et ntinue, a été prise égale à $\frac{\lambda}{10}$ ($\lambda = 5\,461$ Å).

La figure 33, montre que lorsque le facteur de transmission passe 0,3 à 0,9 la pente de la courbe ne varie que très peu.

Les courbes expérimentales $T = f(t)$ sont données par la figure 34.

On remarque nettement que pour la couche marquée Z_3, la courb donnant les variations de T est identique à la courbe théorique. L'oxy dation de ces couches semble donc se faire à vitesse constante. C résultat était à prévoir, car le coefficient de Pilling et Bedwort

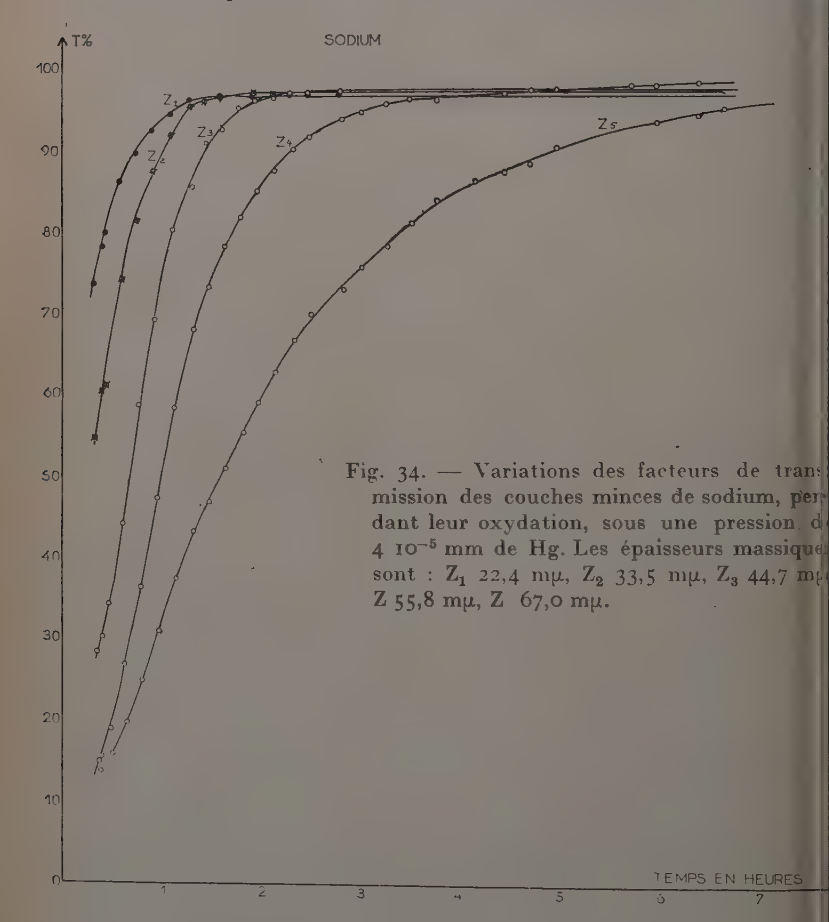


Fig. 34. — Variations des facteurs de tran mission des couches minces de sodium, pe dant leur oxydation, sous une pression d $4\ 10^{-5}$ mm de Hg. Les épaisseurs massique sont : Z_1 22,4 mμ, Z_2 33,5 mμ, Z_3 44,7 m Z 55,8 mμ, Z 67,0 mμ.

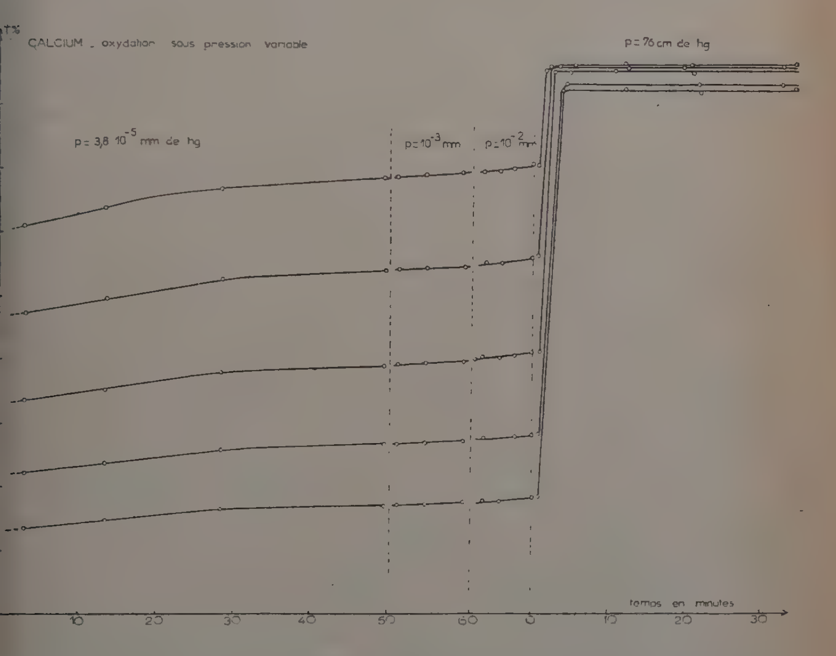
$\left(\frac{Md}{mD} = 0{,}57\right)$ montre que la couche d'oxyde formée doit être tr poreuse et par conséquent non protectrice.

La vitesse moyenne d'oxydation des couches les plus minces (Z_1, Z et Z_3) est, sous une pression des gaz résiduels de $4\ 10^{-5}$ mm de H de $1{,}7\ 10^{-6}$ g/cm² à l'heure.

II. **Oxydation des couches de calcium.** — L'oxydation des co ches très minces de calcium est, sous vide, bien plus lente que celle d couches de sodium. La figure 35 montre la variation du facteur

ransmission T en fonction du temps pour $\lambda = 5\,461$ Å, sous des pressions variant de $3{,}8\ 10^{-5}$ mm de Hg, à la pression atmosphérique. Les ouches ont été évaporées dans un vide de $3{,}8\ 10^{-5}$ mm de Hg à la itesse de $1{,}73\ 10^{-6}$ g par centimètre carré et par seconde.

On remarque que la pente de la courbe donnant T en fonction du emps ne varie que très peu quand la pression du gaz résiduel passe de ,8 10^{-5} mm de Hg à 10^{-2} mm de Hg. Une variation de pression dans e rapport de 1 à 500 est pratiquement sans effet sur la vitesse d'oxydaion. Par contre, quand la pression passe de 10^{-2} mm à 76 cm de Hg, e facteur de transmission varie si rapidement qu'il est impossible de racer une courbe d'oxydation.



ig. 35. — Variations du facteur de transmission de couches de calcium en fonction du temps sous différentes pressions du gaz résiduel à la température ordinaire pour $\lambda = 5\,461$ Å.

e temps zéro correspond à l'instant où on projette et à l'instant où on fait entrer l'air dans l'enceinte.

Il semble qu'il existe une pression critique à partir de laquelle a vitesse d'oxydation augmente très rapidement.

L'absence de micro-fuite réglable et le manque de manomètre pouant mesurer des pressions supérieures à 10^{-2} mm de Hg ne nous a pas ermis de mesurer cette pression critique.

Si la variation du facteur de transmission est trop rapide pour que l'on puisse tracer une courbe d'oxydation avec précision, on peut néanmoins donner une vitesse moyenne d'oxydation pour la couche la plus mince, d'épaisseur massique égale à 17,6 mμ, pour laquelle T a atteint sa valeur maximum en un peu moins de 1 minute.

On a, à la température et à la pression ordinaires : $\frac{dy}{dt} = 3 \; 10^{-6}$ g/cm² par minute.

H. B. Pilling et R. E. Bedworth donnent une augmentation de poids de 1,8 mg par centimètre carré par heure à 500° Celsius, ce qui correspond à une masse de métal oxydé de 2,25 mg de calcium et à une vitesse d'oxydation de $\frac{dx}{dt} = 37{,}5 \; 10^{-6}$ g/cm² par minute.

Compte tenu des températures très différentes, il semble que les vitesses d'oxydation que nous avons obtenues avec des couches minces de calcium sont bien plus grandes que celles obtenues avec le métal massif.

Une étude plus complète de l'oxydation des couches minces de calcium devrait permettre de déterminer l'influence de la pression et l'influence de la couche d'oxyde formé, surtout si une telle étude est précédée de mesures de facteurs de réflexion et de transmission sous un vide assez bon pour que l'oxydation soit négligeable.

XII. **Étain. Germanium.**

Les couches minces de ces corps, préparées dans les mêmes conditions que les couches déjà étudiées, se sont révélées non homogènes.

Pour des couches d'étain relativement épaisses (pratiquement opaques) la formule (19) a conduit à des valeurs négatives pour l'indice de réfraction ν.

Avec des couches plus minces, on a obtenu la relation $n_2 A < n_0 A'$. Or, D. Malé a toujours obtenu, avec les courbes théoriques qu'il a tracées, la relation inverse, $n_2 A > n_0 A'$. L'écart entre les deux relations est toujours trop grand pour qu'il puisse s'expliquer par l'imprécision des mesures.

Pour le germanium, une étude assez complète dans l'air (mesures de φ_r, $\varphi_{r'}$, T, R et R') pour plusieurs longueurs d'onde comprises entre 3 000 Å et 26 000 Å n'a pas permis de déterminer les constantes optiques et l'épaisseur des couches.

Il est probable que la structure de ces couches est plus complexe qu'on ne le suppose généralement.

RÉSUMÉ

Ce travail peut se diviser en deux parties :

1° Étude des propriétés optiques des couches minces absorbantes ẽposées sur un support transparent, les couches étant étudiées soit niquement dans l'air, soit d'abord sous le vide même où elles ont été éparées, puis, ensuite, dans l'air.

2° Étude de l'évolution et de l'oxydation des couches lorsqu'on fait rier la pression de l'air en contact avec elles en utilisant les variaons des propriétés optiques.

Dans la rédaction de ce mémoire j'ai préféré donner, pour chaque rps étudié, les propriétés optiques et, éventuellement, leurs variaons lorsqu'on passe du vide dans l'air, pensant ainsi rendre l'exposé us clair.

Dans la première partie, j'ai d'abord rappelé les expressions des facurs de réflexion et de transmission des couches minces absorbantes et omogènes, déposées sur un support transparent, ainsi que la méthode détermination simultanée des constantes optiques et de l'épaisseur, D. Malé.

J'ai ensuite exposé une méthode graphique que j'ai mise au point et ii permet le calcul des indices lorsqu'on connaît l'épaisseur et que, our certaines raisons, la détermination simultanée des indices et de paisseur n'est pas possible. Cette méthode, dérivée de la méthode de . Malé, est plus rapide que la méthode de Murmann (16) qui nécessite nombreux calculs.

Pour la mesure des facteurs de transmission et de réflexion en incience normale et en incidence oblique, j'ai construit un spectrophotoètre à cellule photoélectrique à multiplicateurs d'électrons.

Pour la détermination des changements de phase, j'ai réalisé un ontage permettant la mesure des diamètres des anneaux à l'infini ec une grande précision, quelle que soit la finesse de ces derniers. Ce ontage peut d'ailleurs être utilisé avantageusement chaque fois qu'il ut déterminer avec précision ($\pm$ 2 microns) la position d'un maximum d'un minimum d'intensité lumineuse.

Pour l'étude des propriétés optiques sous vide, j'ai réalisé un évapoteur dans lequel on peut projeter simultanément cinq couches d'épaisurs massiques croissant en progression arithmétique. Sur ces couches, peut mesurer, sous diverses pressions, les facteurs de réflexion et transmission, ainsi que le changement de phase $\varphi_{r'}$, en incidence rmale, pour des longueurs d'onde comprises entre 3 700° Å et 000 Å.

Par la méthode de D. Malé, j'ai déterminé les constantes optiques e l'épaisseur de couches très minces d'argent, de palladium et de plomb préparées par évaporation thermique. Cette méthode m'a permis d montrer que les couches minces d'étain, de thallium et de germanium ne sont pas homogènes.

J'ai expliqué la variation très importante des indices des couche très minces d'argent avec l'épaisseur, à l'aide d'une théorie due E. David. Cette théorie m'a permis de donner une idée de la structur des couches très minces (forme des grains de métal et ordre de gran deur de leurs dimensions).

J'ai étudié, en suivant les variations des propriétés optiques, l'actio de l'air sur des couches très minces d'argent, de plomb, de thallium de sodium et de calcium.

J'ai montré que cette action est pratiquement instantanée. De plus en étudiant les facteurs de transmission et de réflexion en fonction d la longueur d'onde, sous vide et dans l'air, j'ai montré que lorsqu'o fait entrer l'air dans l'enceinte, les extrema de T, R et R′ se déplacen vers les grandes longueurs d'onde. Ce déplacement peut s'expliquer dans la théorie de David, par une modification de la répartition de microcristallites en fonction de leur forme. Cette modification de struc ture peut trouver son origine dans une certaine mobilité des plus petit microcristallites qui doivent très mal adhérer au support.

Pour étudier l'oxydation des couches très minces de thallium, j'a mis au point une méthode optique très simple et très sensible qui m'a permis de donner un ordre de grandeur de la constante de vitess de la réaction chimique d'oxydation de ce corps à la température ordi naire.

J'ai déterminé les constantes optiques de couches très minces d plomb, sous vide et dans l'air. La variation des indices de réfraction e d'extinction, lorsque la couche passe du vide dans l'air, a été trouvé bien plus grande dans l'ultra-violet que dans le visible. Ce fait pour rait être dû à la présence d'une bande d'absorption du plomb dan l'ultra-violet.

Les couches minces d'étain, de thallium et de germanium que j'a étudiées, se sont révélées non homogènes.

J'ai montré que des couches très minces de sodium et de calcium s'oxydent sous une pression des gaz résiduels de $4\ 10^{-5}$ mm de Hg. Le couches *les plus minces* de sodium s'oxydent à une vitesse constante

L'étude de l'oxydation des couches de calcium à des pressions diffé rentes, semble montrer l'existence d'une pression critique à partir d laquelle l'oxydation devient très rapide.

Certains phénomènes signalés dans ce travail mériteraient une étud plus poussée que celle que nous avons pu en faire.

En particulier, il semble qu'il serait très intéressant de poursuivr systématiquement l'étude de la corrosion des métaux en couches min

es, sous des pressions et à des températures différentes, par la méthode optique que nous avons exposée.

En ce qui concerne l'action mécanique de l'air, une étude très serrée du phénomène devrait apporter quelque lumière sur les forces de liaisons entre corps solides de natures très différentes tels que quartz et métaux.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Akimov. — *Théorie et méthode d'essai de la corrosion des métaux* (édition Dunod, Paris), 14.
(2) Artigas (F.). — *Rev. Opt. Théor. Instrum. Fr.*, 1926, n° 13, 297.
(3) Bousquet (P.). — *Ann. Phys. Fr.*, 1957, 13.
(4) David (E.). — *Z. Physik Deutsch*, 1939, **114**, 389.
(5) Giacomo (P.) et Jacquinot (P.). — *J. Phys. Radium Fr.*, 1952, **13**, 59 A.
(6) Goos (F.). — *Z. Physik Deutsch*, 1936, **100**, 95.
(7) Hartzler (H.). — *J. Opt. Soc. Am.*, 1934, **24**, 339.
(8) Jagesberger et Schmid. — *Z. Physik Deutsch*, 1934, **89**, 557.
(9) Kent. — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1919, **14**, 459.
(10) Lallemand (A.). — *J. Phys. Radium Fr.*, 1949, **10**, 235.
(11) Lenouvel (F.). — *Thèse Doct. Sciences Phys.*, 1953, Paris.
(12) Malé (D.). — *Ann. Phys.*, 1954, **9**, 10.
(13) Malé (D.). — *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 1950, **230**, 286.
(14) Malé (D.) et Trompette (J.). — *J. Phys. Radium Fr.*, 1957, **18**, 128.
(15) Maxwell-Garnett (J. C.). — *Phi. Trans. G. B.*, 1904, A **203**, 385.
(16) Murmann (H.). — *Z. Physik Deutsch*, 1933, **80**, 161.
(17) Perrot (M.) et Arcaix (S.). — *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 1949, **229**, 1139.
(18) Perrot (M.). — *J. Phys. Radium Fr.*, 1950, **11**, 384.
(19) Perrot (M.) et Tortosa (J.). — *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 1957, **244**, 1347.
(20) Perrot (M.) et David (J.-P.). — *J. Phys. Radium Fr.*, 1956, **17**, 194.
(21) Philip (R.). — *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 1955, **241**, 559.
(22) Philip (R.) et Trompette (J.). — *J. Phys. Radium Fr.*, 1957, **18**, 92.
(23) Pilling et Bedworth. — *J. Inst. of Metals*, 1923, **29**, 529.
(24) Pogany (B.). — *Ann. Physik Deutsch*, 1916, **49**, 531.
(25) Roig (J.). — *Rev. Opt. Théor. Instrum. Fr.*, 1937, **8**, 101.
(26) Rouard (P.). — *Mémorial des Sciences Physiques*, fasc. LIV, 6.
(27) Rouard (P.). — *Ann. Phys. Fr.*, 1937, **7**, 291.
(28) Rouard (P.). — *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 1932, **195**, 869.
(29) Rouard (P.), Male (D.) et Trompette (J.). — *J. Phys. Radium Fr.*, 1956, **17**, 466.
(30) Rouard (P.) et Cotton (P.). — *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 1949, **228**, 1706.
(31) Rouard (P.). — *Mémorial des Sciences Physiques*, fasc. LIV, 33.
(32) Rouard (P.). — *Mémorial des Sciences Physiques*, fasc. LIV, 70.
(33) Sabine (G. B.). — *Phys. Rev. U. S. A.*, 1939, **55**, 1064.

(34) SCHOPPER (E.). — *Z. Physik Deutsch*, 1952, **131**, 215.
(35) SCHOPPER (E.). — *Z. Physik Deutsch*, 1951, **130**, 565.
(36) TROMPETTE (J.). — *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 1958, **246**, 753.
(37) TROMPETTE (J.). — *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 1958, **246**, 3235.
(38) TROMPETTE (J.) et RASIGNI (G.). — *C. R. Acad. Fr.*, 1958, **246**, 2244.
(39) TROMPETTE (J.). — *J. Phys. Rad. Fr.*, 1956, 17.
(40) WOLTER (H.). — *Z. Physik Deutsch*, 1937, **105**, 209.

Imprimé avec les *Annales de Physique*. *Le Gérant* : G. MASSON.

DÉPÔT LÉGAL : 1960, 3e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 3380. MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 4125. — 7-1960.

APPLICATION
DES PRINCIPES DE LA DOUBLE RÉSONANCE
A LA RÉALISATION
D'HORLOGES ATOMIQUES [1]

Par Maurice ARDITI

INTRODUCTION

Les raies d'absorption d'atomes ou de molécules dans le domaine des équences hertziennes ont été proposées bien souvent comme étalons e fréquence de haute précision ; ils ne donnent pas lieu aux phénomèes de dérive bien connus avec les oscillateurs à quartz. Ces étalons de équence peuvent être utilisés pour mesurer la stabilité de la fréience d'étalons ordinaires (horloges à quartz, par exemple) au lieu utiliser des observations astronomiques. Dans beaucoup d'applicaons une « horloge atomique » pourrait être utilisée, soit comme étan de fréquence, soit pour définir avec précision un intervalle de mps dans les applications qui ne demandent pas un fonctionnement ntinu de cette horloge.

Les oscillateurs à quartz ont été développés jusqu'à un très haut gré de précision. On a obtenu des stabilités de 3.10^{-9} par jour, ou ieux. Mais ces oscillateurs demandent une période de vieillissement plusieurs mois. Ce défaut fondamental, lié au fait que les étalons omiques de fréquence promettent de surpasser de beaucoup la précion des meilleurs oscillateurs à quartz, a provoqué des recherches tives, dans plusieurs laboratoires, en vue de l'utilisation pratique s raies atomiques ou moléculaires pour la stabilisation des fréences.

Le présent travail décrit plus particulièrement les principes physies de la double résonance appliquée à la détection des transitions perfines des métaux alcalins, dans une simple cellule à gaz, afin de aliser un étalon de fréquence de haute précision.

(1) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris ur obtenir le grade de Docteur ès Sciences physiques et soutenue le juin 1958 devant la Commission d'examen.

CHAPITRE PREMIER

Résumé sur les étalons de fréquence.

Afin de placer la cellule à gaz dans le cadre des étalons de fréquence un résumé très bref va être donné des différents dispositifs utilisés actuellement. On peut les classer comme suit :

a) Etalons utilisant des oscillateurs à quartz très stables.

b) Etalons basés sur l'amplification des micro-ondes par stimulation des radiations : « Masers ».

c) Dispositifs utilisant un oscillateur à quartz très stable asservi à une transition moléculaire ou atomique.

La cellule à gaz est surtout utilisée actuellement dans des dispositifs de la catégorie *c*, bien que dans certaines conditions, il ne soit pas impossible de l'utiliser comme les « Masers ».

La littérature sur les oscillateurs à quartz est très abondante (49). Un des dispositifs les plus perfectionnés utilise le cristal d'Essen. Les dérives à longue durée des oscillateurs utilisant les cristaux d'Essen sont très faibles : de l'ordre de $0,3 . 10^{-10}$ par jour sur des périodes de plusieurs centaines de jours. Des plaques de quartz (coupe GT ou AT) ont aussi des stabilités d'au moins 10^{-9} par jour. Cependant, par perte d'une couche atomique (environ 1 Å) un cristal ayant une épaisseur d'environ 1 cm subit un changement de fréquence de l'ordre de 10^{-8} ; un oscillateur à quartz n'est constant qu'à 10^{-8} près sur une période d'un an par suite de l'évaporation des molécules de surface.

Les dispositifs du type « Maser » peuvent être utilisés comme amplificateurs ou comme oscillateurs. Pour un étalon de fréquence, où la pureté spectrale et la puissance de sortie sont importantes, les systèmes gazeux sont les plus utilisés tandis que les substances paramagnétiques sont employées de préférence dans les amplificateurs à gain élevé, large bande passante et faible facteur de bruit. Par exemple, comme oscillateur, le « Maser » (35) à NH_3 a la très grande pureté spectrale qu'on peut attendre d'un amplificateur à bande passante très étroite (quelques kilohertz). Les fluctuations relatives observées entre les battements de deux de ces oscillateurs (69) sont de l'ordre de $5 . 10^{-12}$. Dans le « Maser » à NH^3 la méthode d'excitation consiste à séparer physiquement un faisceau de gaz ammoniac en deux faisceaux correspondant aux deux niveaux d'énergie. Après séparation le faisceau émissif est utilisé dans une cavité amplificatrice. Utilisé comme oscillateur, le système est capable de fournir une puissance de l'ordre de 10^{-9} watt. Cependant dans ce dispositif simple, la fréquence exacte des oscillations peut être déplacée légèrement par le réglage de la cavité

sonnante ou par les champs parasites. Pour remédier à cet effet, on a oposé d'utiliser deux cavités couplées au régime critique (14).

Un oscillateur à quartz très stable peut être asservi à la fréquence une transition atomique ou moléculaire. Les méthodes utilisées our déceler la différence de fréquence entre l'oscillateur à quartz et la ansition de façon à corriger la fréquence de l'oscillateur à quartz, épendent de la transition atomique utilisée, du rapport signal-bruit la détection, de la largeur de la raie de la transition, etc. Les pro·rès récents dans la technique électronique et dans celle des micro-ndes ont permis, ces dernières années, la réalisation d'oscillateurs à uartz asservis à des transitions atomiques ou moléculaires avec de mples cellules d'absorption. Le premier modèle expérimental d'hor-ge atomique a utilisé les raies d'inversion de NH^3 à 23 870 MHz nviron (50). La stabilité de cette horloge était de $\pm 2.10^{-8}$ durant ne période de l'ordre d'une semaine. Cependant des difficultés fon-amentales apparurent dans l'utilisation des raies d'absorption de ammoniac, dues à la largeur naturelle des raies, à l'effet Döppler, à es effets de pression liés aux collisions entre molécules, ou aux chocs es molécules contre les parois de la cellule, enfin à des effets de turation. Récemment, certaines de ces difficultés ont pu être plus moins surmontées (68) mais la précision semble devoir être limitée 10^{-9}. Une technique semblable a été proposée (62) aussi pour la raie $_{+} = 7$ de l'oxygène à 60 000 MHz et à la température de l'azote quide (76° K).

Une autre raie spectrale peut être utilisée dans un étalon de fré-uence : la raie 9 192, 6 319 MHz du césium. La différence des niveaux énergie définissant cette fréquence est liée au spin de l'électron de lence et à celui du noyau ; l'un des niveaux d'énergie correspond au s où les deux vecteurs sont parallèles, l'autre au cas où les vecteurs nt anti-parallèles. Quand un atome de césium est soumis à l'action un champ magnétique alternatif ayant exactement cette fréquence, tome de césium absorbe un quantum d'énergie correspondant à cette ansition d'où un changement du moment magnétique de l'atome. es appareils à jets atomiques ou moléculaires développés à l'ori-ne (60) (61) (76) pour la mesure des moments magnétiques permet-nt de déceler les changements des moments magnétiques des atomes par suite de déterminer avec précision la fréquence du champ agnétique excitant les cavités où se produisent les transitions. Un odèle commercial d'horloge atomique basée sur l'emploi d'un jet omique de césium a été réalisé depuis 1956. Cet appareil fournit une écision de l'ordre de 5.10^{-10}.

Avec les méthodes ordinaires de la spectroscopie hertzienne il est fficile, en général, d'utiliser directement une simple cellule d'absorp-n. En effet, la détection d'une transition résulte de la différence des pulations des niveaux d'énergie entre lesquels la transition a lieu ;

en général, cette différence est très faible (par exemple, dans le cas d
la vapeur de césium, le rapport des populations des deux niveau
d'énergie à la température ordinaire n'est que 1,0015). C'est pourqu
dans le Maser à NH^3, on sépare les particules appartenant à l'un o
l'autre de ces niveaux d'énergie. De plus, l'effet Döppler dans un
cellule à gaz est suffisamment prononcé, en général, pour produire d
élargissements considérables des raies spectrales et par suite réduit
précision du système.

Trois techniques nouvelles ont été récemment proposées qui augmen
tent la précision des étalons de fréquences à cellules à gaz. La pr
mière consiste à réduire l'effet Döppler en diminuant le libre parcou
moyen des atomes par l'introduction d'un gaz inerte (30). Elle e
avantageuse surtout pour les transitions dipolaires magnétiques. L
deuxième technique utilise les principes du « pompage optique » (42
Elle accroît la différence entre les populations des divers niveau
d'énergie et par suite le signal de détection. Elle permet par réductio
du nombre total d'atomes et de la température, l'obtention de raie
spectrales très fines. La troisième technique consiste dans l'utilisatio
d'une méthode très sensible de détection optique des transitions atomi
ques (12) (18) (28) et permet d'éviter les effets d'interaction entre l
cavité résonnante et la fréquence de la transition. Enfin, il n'est pa
impossible que par l'emploi judicieux du pompage optique et d'un
excitation optique sélective on ne puisse mettre la vapeur atomiqu
dans un état émissif favorable à l'amorçage d'auto-oscillations du sys
tème atomique couplé à un circuit oscillant. Un tel système sera
avantageux pour certaines applications.

Notre travail a été entrepris en vue de la réalisation « d'horloge ato
mique », mais nous restreindrons cet exposé à la description des prin
cipes physiques utilisés et en particulier à la méthode de la doubl
résonance appliquée à une cellule à gaz pour la réalisation d'un étalo
de fréquence.

CHAPITRE II

Utilisation des transitions atomiques ou moléculaires pour la réalisation d'étalons de fréquence.

Une discussion générale des étalons de fréquence est présentée dan
la référence 70, mais, en dehors des détails techniques propres à cha
cun des différents systèmes, il y a trois caractéristiques fondamentale
qu'une transition atomique doit avoir afin de satisfaire aux exigence
d'un étalon.

— 1. *La fréquence centrale* f_0 de la transition doit être très stable, c'est-à-dire, aussi indépendante que possible des champs électrique ou magnétique, accélérations, mouvements de réglage mécaniques, pression, température, humidité et toutes autres influences extérieures.

— 2. *La largeur de la raie* de la résonance doit être aussi étroite que possible.

— 3. *Le rapport signal-bruit* de la détection doit être aussi élevé que possible afin que le servomécanisme de correction fonctionne avec le minimum d'ambiguïté.

Nous allons étudier, plus particulièrement, les transitions hyperfines dans l'état fondamental de la vapeur des métaux alcalins et nous analyserons les principes physiques qui peuvent être utilisés pour définir les conditions les plus favorables à la réalisation d'étalons de fréquence à cellules à gaz.

CHAPITRE III

Utilisation des transitions hyperfines dans l'état fondamental de la vapeur des métaux alcalins pour la réalisation d'un étalon de fréquence à cellule à gaz.

Une transition magnétique dipolaire, dont la fréquence est peu sensible aux variations du champ magnétique, existe dans les transitions hyperfines de l'état fondamental des métaux alcalins et peut être utilisée, comme étalon de fréquence, soit dans un appareil à jets atomiques, soit dans une simple cellule à gaz. La structure hyperfine résulte du couplage entre le spin de l'électron de valence et le spin du noyau. Selon la direction du spin de l'électron il y a deux états correspondant au nombre quantique F où $F = I \pm J$. En présence d'un champ magnétique, on a la décomposition habituelle en composantes Zeeman définies par le nombre quantique m_F. Dans un champ magnétique faible, les transitions entre niveaux d'énergie peuvent se produire si elles obéissent aux règles de sélection : $\Delta F \pm 0, \pm 1$ et $\Delta m_F = 0, \pm 1$.

Les transitions hyperfines des métaux alcalins ont lieu dans le domaine des radiofréquences. Par exemple :

H^2	$f_0 =$ 1 420,405 MHz
Na^{23}	1 771,626 »
Rb^{85}	3 035,7 »
Rb^{87}	6 834,685 »
Cs^{133}	9 192,632 »

Pour des raisons pratiques et théoriques, nous avons étudié particulièrement les caractéristiques des transitions dans Na^{23} et Cs^{133} tandis que Rb^{87} a été étudié par R. H. Dicke et T. R. Carver à l'Université de Princeton (U. S. A.).

La structure hyperfine, dans l'état fondamental des atomes, a été étudiée dans un grand nombre de cas, par la technique des jets atomiques particulièrement indiquée ici (37), mais peu d'atomes ont été étudiés en spectroscopie d'absorption des ondes courtes par suite de faibles absorptions et de la difficulté d'obtenir les substances sous forme atomique. Des déterminations relatives au césium (63) et au sodium (66) ont été publiées, mais les conditions des expériences étaient loin de pouvoir être adaptées à la réalisation d'un étalon de fréquence. Le développement de la technique des micro-ondes et de l'électronique au cours de ces dernières années a donné une nouvelle orientation à la réalisation d'étalons de fréquence. Les différentes caractéristiques discutées dans la section précédente vont maintenant être réexaminées dans le cas de la vapeur des métaux alcalins.

Étude de la fréquence centrale f_0. — La transition intéressante, pour un étalon atomique est la transition $\Delta F = 1$, $m_F = 0 \rightarrow m_F = 0$, parce qu'elle est relativement peu sensible aux variations du champ magnétique. L'application des formules de Breit-Rabi montre que :

$$f = f_0\left(1 + \frac{1}{2}x^2\right) \tag{4-1}$$

où f_0 est la fréquence de transition hyperfine, à champ nul et :

$$x = \frac{(g - g_I)\beta H}{hf_0}. \tag{4-2}$$

Par exemple :

$$\left.\begin{aligned} f &= (1\,771,626 + 0,0022\ H^2)\,10^6 \text{ pour } Na^{23} \\ \text{et :}\quad f &= (9\,192,632 + 0,000426\ H^2)\,10^6 \text{ pour } Cs^{133} \end{aligned}\right\} \tag{4-3}$$

où H est en oersteds.

La fréquence de la transition $\Delta F = 1$, $m_F = 0 \rightarrow m_F = 0$ est donc presque indépendante du champ magnétique, l'effet total d'un champ de 0,1 Oe, par exemple, n'est que de 22 Hz dans le cas de Na^{23} et 4 Hz dans le cas de Cs^{133}.

Étude de la largeur de la raie. — En général l'effet Döppler impose une limite inférieure à la *largeur des raies d'absorption* et il est désirable d'éliminer le plus possible cet effet afin d'obtenir des raies très fines utilisables dans les étalons de fréquence. Généralement les raies

d'absorption pour lesquelles l'effet Döppler est prédominant ont une forme gaussienne et leur largeur $\Delta\nu$ est donnée par (4-4) :

$$\Delta\nu = 7{,}2.10^{-7}(T/M)^{1/2}\nu \quad (4\text{-}4)$$

où M est la masse moléculaire et T la température absolue.

Le tableau I montre l'importance de l'effet Döppler pour quelques métaux alcalins.

TABLEAU I

Atomes	Fréquence de transition Mc	Température de la cellule	Effet Döppler $\Delta\nu$ kc
H^2	1 420,45	300° K	17,4
Na^{23}.	1 771,62	373° K	5,1
Rb^{85}.	3 035,7	313° K	4,1
Rb^{87}.	6 834,68	313° K	9,2
Cs^{133}.	9 192,63	288° K	9,6

L'effet Döppler peut être atténué en réduisant la vitesse moyenne des atomes dans la cellule, c'est-à-dire en refroidissant la cellule. Une méthode plus efficace, applicable aux transitions magnétiques dipolaires qui ne sont pas affectées sérieusement par les collisions avec d'autres atomes ou molécules, est de mélanger la valeur alcaline à un gaz non magnétique et de régler la pression de ce gaz de manière à réduire le libre parcours moyen des atomes alcalins, de façon à prévenir leur diffusion rapide vers les parois ou vers des régions où le champ de radiofréquence a une phase et une direction différente. Avec une pression élevée de ce gaz « tampon » (supposé s'étendre à l'infini) la forme de la raie est définie par (74) :

$$I(\nu) = \frac{I_0(2\pi D/\lambda^2)}{(\nu - \nu_0)^2 + (2\pi D/\lambda^2)^2} \quad (4\text{-}5)$$

où D est la constante de diffusion des atomes alcalins dans le gaz tampon et λ la longueur d'onde de la radiation. La largeur de la raie est :

$$\Delta'\nu = 5{,}6\,\frac{L}{\lambda}\,\Delta\nu \quad (4\text{-}6)$$

où $\Delta\nu$ est l'élargissement Döppler normal donné par (4-4) et L le libre parcours moyen (53). Le tableau II montre l'importance de l'effet Döppler réduit, calculé pour différents atomes alcalins dans des gaz tampons, c'est-à-dire pour une pression de gaz de 1 mm.

Une réduction de l'effet Döppler a été obtenue avec l'hydrogène moléculaire comme gaz tampon (74) ($\Delta'\nu \approx 1{,}8$ kc). Cependant, au fur et à mesure que l'effet Döppler est réduit, d'autres facteurs deviennent

TABLEAU II

Atomes alcalins	Effet Döppler normal en hertz	Gaz tampons	Température de la cellule degrés C	L 10^{-2} cm	Effet Döppler réduit en hertz
Na^{23} $\lambda \approx 16{,}9$ cm	$5{,}5 \cdot 10^3$	He	150	1,3	21
		Ne	150	1,4	23
		A	150	0,9	15
Rb^{87} $\lambda \approx 4{,}4$ cm	$9{,}4 \cdot 10^3$	He	40	0,45	53
		Ne	40	0,5	62
		A	40	0,3	38
Cs^{133} $\lambda \approx 3{,}26$ cm	10^4	He	30	0,35	57
		Ne	30	0,4	70
		A	30	0,25	45

prédominants qui modifient la largeur des raies d'absorption. En particulier, un effet important est dû aux collisions des atomes alcalins entre eux, collisions durant lesquelles l'électron de valence peut être échangé. Ce genre de collision interrompt le processus de radiation alors que les collisions avec un gaz non magnétique, tel que l'argon sont sans effet. Une réduction plus poussée de la largeur des raies n'est possible alors, qu'en réduisant la concentration des atomes et leur vitesse, c'est-à-dire en réduisant la température. Par exemple, dans le cas de la vapeur de sodium, en abaissant la température jusqu'à 127° C la largeur des raies pourrait être inférieure à 30 Hz si les phénomènes de collisions avec échange de l'électron de valence étaient la seule source de relaxation. Malheureusement en réduisant la concentration atomique on réduit aussi considérablement le signal détecté. On pourrait améliorer considérablement le rapport signal/bruit de la détection si la différence entre les populations des niveaux d'énergie entre lesquels a lieu la transition pouvait être accrue par rapport à la valeur normale d'équilibre thermique exprimée par le facteur de distribution de Boltzmann. Cela peut être réalisé à l'aide du « pompage optique » décrit dans la section page 984. L'effet du gaz-tampon sur le déplacement de la fréquence hyperfine f_0 et sur la largeur de la résonance est discuté en détail page 982.

Rapport signal/bruit de la détection. — L'*intensité* d'une raie d'absorption étroite dans un gaz est exprimée théoriquement par la formule de Van Vleck-Weisskopf :

$$\gamma = \frac{8\pi^2 N f \, |\mu_{ij}|^2 \nu^2 \Delta\nu}{3ckT[(\nu - \nu_0)^2 + (\Delta\nu)^2]} \tag{4-7}$$

ù N est le nombre de molécules par centimètre cube dans la cellule 'absorption,

f la fraction de ces molécules dans le niveau inférieur des deux tats entre lesquels a lieu la transition,

$|\mu_{ij}|^2$ le carré de l'élément matriciel du moment dipolaire de la ransition sommé pour les 3 directions de l'espace,

ν la fréquence, ν_0 la fréquence de résonance (ou la fréquence cenrale de raie d'absorption),

$\Delta\nu$ la demi-largeur de la raie à mi-hauteur.

Le maximum d'absorption de la raie est très proche de $\nu = \nu_0$ et a our valeur :

$$\gamma_{max} = \frac{8\pi^2 N f |\mu_{ij}|^2 \nu_0^2}{3ckT\Delta\nu}. \tag{4-8}$$

Les éléments matriciels sont (71), pour :

$$F = I + \frac{1}{2} \leftarrow F = I - \frac{1}{2}$$

$$|\mu_{ij}|^2 = \frac{\left[\left(I + \frac{1}{2}\right)^2 - m_F^2\right]}{(2I+1)^2} \mu_0^2 \qquad \text{quand } \Delta m_F = 0$$

$$|\mu_{ij}|^2 = \frac{\left(I + \frac{1}{2} \pm m_F\right)\left(I - \frac{1}{2} \pm m_F\right)}{2(2I+1)^2} \mu_0^2 \qquad \text{quand } \Delta m_F = \pm 1$$

vec :

$$\mu_0 = 1 \text{ magnéton de Bohr} = he/4\pi\, mc$$

t :

$$|\mu_{ij}|^2_{moyen} = \frac{4I}{2I+1} \mu_0^2. \tag{4-9}$$

'expression (4-9) peut être portée dans la formule (4-8) si Nf reprénte la fraction des atomes dans l'état $F = I - \frac{1}{2}$.

Dans le cas du sodium, l'intensité totale de la raie d'absorption peut tre calculée dans les conditions suivantes :

$$Nf \approx 3{,}3 \cdot 10^{12} \times \frac{1}{2} = 1{,}6 \cdot 10^{12} \text{ atomes/cm}^3$$

orrespondant à une température de 200° C et une pression de vapeur 'environ 10^{-4} mm de mercure.

$$|\mu_{ij}|^2 = \frac{4 \times \frac{3}{2}}{2 \times \frac{3}{3} + 1} \mu_0^2 = \frac{3}{2} \mu_0^2$$

$$\nu_0 = 1{,}771 \cdot 10^9 \text{ Hz} \qquad T = 473° \text{ C} \qquad \Delta\nu = \frac{4}{2} 10^3 \text{ Hz}$$

e qui donne :

$$\gamma_{max} \simeq 3 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1}.$$

Comme terme de comparaison, la raie 3-3 de NH^3 qui a été utilisé dans l'une des premières « horloges atomiques » a un maximum d'absorption :

$$\gamma_{max} \approx 10^{-3}\ \text{cm}^{-1},$$

c'est-à-dire, est d'environ $3\ 10^5$ fois plus intense que les transitions magnétiques dans le sodium.

Nous allons maintenant examiner les différentes méthodes expérimentales qui peuvent être utilisées pour la détection de la transition.

$$\Delta F = 1, \qquad m_F = 0 \rightarrow m_F = 0,$$

dans la vapeur des métaux alcalins dans une cellule à gaz.

CHAPITRE IV

Méthodes expérimentales pour la détection de la transition $\Delta F = 1$, $m_F = 0 \rightarrow m_F = 0$ dans la vapeur des métaux alcalins dans une cellule à gaz.

Les méthodes utilisées antérieurement pour la détection par absorption en radiofréquences, des transitions hyperfines du césium (63) ou du sodium (66) partent d'une modulation Zeeman. Celle-ci n'est pas applicable directement à la détection de la transition $\Delta F = 1$, $m_F = 0 \rightarrow m_F = 0$, par suite du peu de sensibilité de la fréquence de cette transition aux variations du champ magnétique. Les différentes méthodes expérimentales qui ont été proposées plus récemment peuvent être classées de la façon suivante :

1) Méthodes utilisant des détecteurs d'ondes courtes (tels que bolomètres, cristaux mélangeurs ou détecteurs).

2) Méthodes utilisant des détecteurs usuels d'ondes courtes mais avec amélioration du rapport signal/bruit à l'aide du « pompage optique ».

3) Méthodes utilisant le pompage optique et la détection optique des transitions hyperfines dans le domaine des ondes hertziennes.

La deuxième et la troisième catégories utilisent les principes de la méthode de la double résonance (18). Nous allons examiner chacune de ces méthodes afin de mettre en évidence les avantages considérables apportés par la troisième méthode de détection.

Méthodes de détection purement radioélectriques. — La réso-
ance peut être détectée par une méthode d'absorption ou par la
esure de la variation de la constante diélectrique. Les deux méthodes
nt été utilisées antérieurement (63) (66). On peut montrer que la sen-
bilité limite est la même dans les deux cas (70).

L'absorption γ peut être décelée par son effet sur la résonance d'une
avité. Par exemple, si nous considérons une cavité résonnante couplée
ar un seul orifice à une source et à un récepteur d'ondes courtes, la
ariation maximum de l'amplitude de la tension de l'onde réfléchie est
la résonance :

$$\frac{V_{max}}{V_0} = \frac{Q}{2\pi}\lambda\gamma$$

u :

$$\frac{P_S}{P_0} = \frac{Q^2}{4\pi^2}\lambda^2\gamma^2 \qquad (4\text{-}10)$$

ù Q est le facteur de surtension de la cavité, λ la longueur d'onde dans
milieu libre, P_0 la puissance réfléchie par la cavité, P_S la puissance
çue par le récepteur. Par exemple, dans le cas du sodium :

$$Q \approx 10^3 \qquad \lambda \approx 16{,}9 \text{ cm} \qquad \gamma \approx 3\,.\,10^{-9} \text{ cm}^{-1}$$

$$\frac{P_S}{P_0} \approx 6{,}4\,.\,10^{-11}$$

est-à-dire si :

$$10^{-6} < P_0 < 10^{-4} \text{ watts}$$

n déduit :

$$10^{-16} < P_S < 10^{-14} \text{ watts.}$$

n ne peut pas augmenter P_0 au-delà de 10^{-4} watts sans avoir de
rieux effets de saturation et d'élargissement de la raie d'absorp-
on.

On peut aussi calculer la puissance obtenue dans une transition ato-
ique dans le domaine des fréquences hertziennes, les atomes étant
cités de telle facon qu'ils rayonnent d'une manière cohérente. Cette
citation peut être induite par une impulsion de radiofréquence à la
équence de transition hyperfine, l'impulsion ayant suffisamment de
issance pour exciter les atomes au point où la radiation cohérente
t la plus forte (31). On peut montrer que le rapport signal/bruit
ns ce cas, est le même que dans le cas des mesures par absorption.
puissance du signal induit dans une ligne de transmission couplée
une cavité résonnante où les atomes rayonnent d'une façon cohé-
nte à la fréquence de résonance de la cavité, est donnée par (75) :

$$P_S = \frac{\pi\omega Q_0 (g\mu_1 N')^2}{5V} = \frac{4\nu_0 Q_0 (g\mu_1 N')^2}{V} \qquad (4\text{-}11)$$

où Q_0 est le facteur de surtension de la cavité à vide,
N' le nombre d'atomes en excès dans l'état o-o

$$N' = \frac{N}{2I+1} \times \frac{h\nu}{kT} \times V. \quad (4\text{-}1$$

Si nous supposons :

$$V = 10^3 \text{ cm}^3, \qquad Q_0 \approx 10^3, \qquad N' \approx 10^{11},$$

nous obtenons : $P_S \approx 10^{-15}$ watt, en accord avec la valeur donné par (4-10).

L'équation (4-10) montre que le rapport entre la puissance du signa et la puissance réfléchie par la cavité résonnante est de l'ordre d — 102 db. Par conséquent avec un rapport aussi faible, le choix de l méthode spectrographique de détection est assez limité. Le principe d la méthode de détection utilisée dans le présent travail est basé sur l dispositif expérimental élaboré pour l'étude des transitions hyperfine de l'hydrogène atomique à l'état fondamental (75).

La transition hyperfine $\Delta m_F = 0$, $\Delta F = 1$ ne peut être induite qu par un champ magnétique de haute fréquence parallèle au cham magnétique statique. Par suite, il est possible de moduler l'absorptio de la vapeur de sodium à basse fréquence (1 000 Hz par exemple) de l façon suivante : un champ magnétique statique, assez faible, parallèl à la direction du champ magnétique de haute fréquence, perme d'induire la transition $\Delta F = 1$, $\Delta m_F = 0$. Un champ magnétique oscil lant à 1 000 Hz perpendiculaire au champ magnétique de haute fré quence fait varier la direction du champ magnétique quasi statiqu entre une direction parallèle et une direction presque perpendiculair à la direction du champ magnétique de haute fréquence, produisan ainsi une modulation de la transition.

La variation à 1 000 périodes de la puissance absorbée par la réso nance produit une modulation dans les cristaux détecteurs (fig. 1). Ce détecteurs fonctionnent en mélangeurs équilibrés. Cette détection équi librée supprime, dans une certaine mesure, le bruit provenant de l source. Le signal à 1 000 périodes produit par les cristaux détecteur est amplifié, filtré et envoyé dans un détecteur de phase, dont le signa de référence provient de la même source, celle qui est utilisée pou produire la modulation du champ magnétique. Le système équivaut à un amplificateur à bande passante très étroite (32).

Méthodes de détection radioélectrique utilisant le pompage optique. — Ces méthodes utilisent le principe de la double résonanc avec pompage optique (18). Un grand nombre de travaux ont ét publiés sur le pompage optique dans les états excités, ou sur l'orienta tion, par la lumière, des atomes à l'état fondamental (43). Nous nou restreindrons dans cet exposé à l'application de ces principes à la réali

sation d'un étalon de fréquence utilisant une cellule à gaz. Par l'excitation optique des atomes avec une lumière de résonance polarisée, seuls quelques sous-niveaux Zeeman dans les états excités sont atteints, de telle sorte que de grandes différences de populations peuvent être obtenues entre les niveaux de la structure hyperfine ; cette propriété peut être utilisée pour accroître le rapport signal/bruit dans la détection de la transition $\Delta F = 1$, $m_F = 0 \rightarrow m_F = 0$, intéressante pour un étalon de fréquence. Le principe de la méthode a été décrit dans le cas des atomes de sodium (43). Le changement de populations peut être considérable.

Les calculs ont été faits (38) dans le cas du sodium. Le tableau I donne la valeur des distributions des populations entre les états du sodium à l'état fondamental, produites par une lumière de résonance polarisée circulairement. On suppose que les deux composantes de la raie D de la lumière incidente ont des intensités égales.

Tableau III

Na^{23}	États finaux $3\,^2S_{1/2}$							
F, m_F	1, — 1	1,0	1,1	2, — 2	2, — 1	2,0	2,1	2,2
P.	0,075	0,119	0,182	0,040	0,063	0,106	0,168	0,247

Dans ces calculs on suppose qu'il n'y a pas de réorientation dans l'état excité (38). Nous verrons que des réserves doivent être faites concernant cette hypothèse quand on utilise des gaz tampons à pression élevée.

Pour accroître le rapport signal/bruit de la détection de $\Delta F = 1$, $m_F = 0 \rightarrow m_F = 0$, il est nécessaire d'accroître la différence entre les populations des niveaux 1,0 et 2,0. Sans pompage optique ce rapport est de l'ordre de :

$$\frac{n'}{n''} \approx e^{-1,44\, \nu'/T} \qquad (5\text{-}1)$$

où ν' est le nombre d'ondes de la transition.

Par exemple pour Na^{23} : $\dfrac{n'-n''}{n'+n''} \approx 1\text{-}1,44\,\dfrac{\nu'}{T} \approx 1\text{-}1,8.10^{-4}$.

Avec pompage optique d'après le tableau I : $\dfrac{n'-n''}{n'+n''} \approx 1\text{-}1,09.10^{-1}$.

Cela correspond à une augmentation de 10^3 dans l'excès des populations des deux niveaux et, d'après la section page 980, le rapport signal/bruit peut être augmenté par un facteur de 10^6.

Si la raie D_1 est utilisée seule, à l'aide d'un filtre sélectif, on peut montrer (34) que dans ce cas les populations des deux états $m_F = 0$ sont toujours égales, indépendamment du pourcentage de réorientation dans l'état excité et, pour cette raison, l'utilisation de la raie D_1 séparée de la raie D_2 ne convient pas pour la détection $\Delta F = 1$, $m_F = 0 \rightarrow m_F = 0$.

Une autre façon d'accroître la différence entre les populations des états $m_F = 0$ est d'utiliser une lumière de résonance polarisée linéairement, le vecteur lumineux étant parallèle au champ magnétique statique et au champ magnétique de radiofréquence. Après absorption et réémission d'un photon par un atome, la distribution des populations entre les niveaux est indiquée dans le tableau II ; dans le cas du Rb^{87}.

TABLEAU IV

Rb^{87}	États finaux $5\,^2S_{1/2}$							
F, m_F . . .	1, — 1	1,0	1,1	2, — 2	2, — 1	2,0	2,1	2,2
P.	0,120	0,137	0,120	0,088	0,143	0,162	0,143	0,088

Dans ce cas : $\frac{n' - n''}{n' + n''} \approx 1 + 1{,}8\ 10^{-4}$.

Ici le système après pompage optique, est « émissif » et en fait correspond à une température négative de 0,12° K.

En illuminant la vapeur alcaline avec une lumière de résonance non polarisée, on peut produire un alignement de l'axe atomique, c'est-à-dire une concentration des atomes dans les états ayant le moment maximum (39) (40) (51). D'où également, une différence de populations entre les états $m_F = 0$ qui peut être utilisée pour améliorer la détection de la transition hertzienne.

Nous avons utilisé ces trois méthodes de pompage optique et les résultats expérimentaux sont décrits pages 996 et 997.

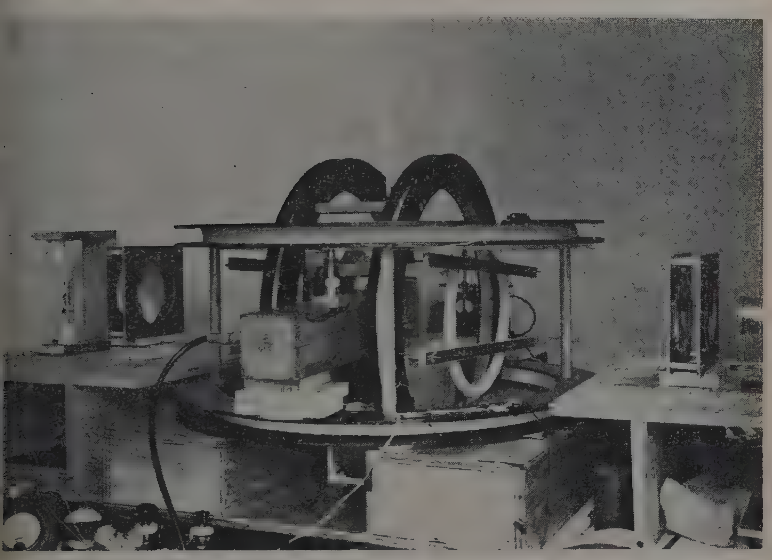
Nous allons maintenant examiner l'effet des gaz tampons sur l'orientation d'une vapeur alcaline dans une cellule à gaz. Le gaz tampon a été introduit à l'origine, pour réduire l'effet Döppler (p. 978). Mais les effets de dépolarisation des radiations de résonance par ces gaz sont bien connus (51) (58). Les molécules du gaz tampon peuvent introduire deux effets différents sur l'orientation atomique dans l'état fondamental :

a) *une désorientation par chocs*, semblable à celle observée dans l'état excité,

b) *un effet « tampon »*, c'est-à-dire une protection des atomes orientés contre les chocs avec les parois de la cellule.

On peut montrer qu'il n'y a pas beaucoup de désorientations des atomes à l'état fondamental (44). Mais si les atomes conservent leur

rientation dans leurs chocs avec les molécules du gaz tampon, la umière incidente peut les orienter plus longtemps avant qu'ils n'atteinent les parois, et de cette façon, le gaz tampon accentue l'orientaion. La variation du facteur d'amplification en fonction de la pression u gaz tampon (9) (20) (26) (36) est une courbe qui passe par un maxinum à environ 0,3 mm Hg ; à une pression de 1 mm Hg, l'amplificaion est réduite au 1/4. L'allure de cette courbe s'explique en admettant



Iontage de laboratoire pour le pompage optique et la détection optique des transitions de Na^{23} en haute fréquence.

u'à basse pression l'effet principal de relaxation est dû aux chocs des tomes orientés contre les parois. La diminution de l'orientation à ression élevée est due, probablement, à une désorientation dans l'état xcité (9) (20) 26) (36). A pression élevée, les conditions du pompage ptique sont modifiées. On peut montrer que, lorsque la pression du az tampon est élevée, et la source de lumière telle que les deux raies D_1 et D_2 aient la même intensité, tous les sous-niveaux magnétiques ans l'état fondamental sont également peuplés ; l'efficacité du pomage optique tend vers zéro. En revanche, on a démontré (28) que cela 'aura pas lieu si les intensités des deux raies D_1 et D_2 sont différentes on a même suggéré d'utiliser les deux raies avec des polarisations rculaires opposées (44).

Dans la réalisation d'une cellule à gaz comme étalon de fréquence, ous nous sommes servi de quelques-unes de ces idées afin d'utiliser gaz tampon à des pressions relativement élevées sans perdre l'efficaté du pompage optique.

Méthodes utilisant le pompage optique et la détection optiqu des transitions hertziennes. — La détection optique des résonances e radiofréquences a été utilisée dès 1949 (12) (59) et la méthode de double résonance a été appliquée au début à l'étude de la résonan des états excités optiquement (15) (16) (18). Nous avons vu que par pompage optique il est possible de changer les populations entre le divers niveaux hyperfins. Mais on peut aussi détecter les transitions haute fréquence par les changements d'intensité ou de polarisation d la lumière émise (13) (43). Cette méthode a été utilisée pour l'étude d l'orientation des atomes de sodium dans un jet atomique (17) (39) (4 (43) ou dans la vapeur saturante (5) (10) et a conduit à la découverte de transitions à plusieurs quanta (17) (19) (20) (72), à l'étude de l'effet de gaz tampons (9) (20) (26) (36) et à l'étude détaillée de la résonance de sous-niveaux Zeeman. Une étude semblable a été faite pour l césium (67) complétée récemment par l'étude des résonances hyperfine en haute fréquence (29).

Toutes ces méthodes de détection optique sont basées sur la mesu de la polarisation de la lumière diffusée, dans une détection à angl droit par rapport à la direction de propagation de la lumière excitatrice La méthode utilise un montage en pont équilibré avec des photo multiplicateurs d'électrons très sensibles qui, dans le cas du césium par exemple, doivent être refroidis à — 40° C. La méthode a le gran avantage d'annuler la modulation ou le bruit parasite dans la lumièr d'excitation.

Une modification dans la méthode de détection optique a été récem ment proposée (28). Dans cette méthode l'orientation des atomes, dan une cellule à gaz, est décelée par la mesure de l'intensité de la lumièr de résonance après passage au travers de la cellule. La méthode a ét appliquée à l'étude des longs temps de relaxation du spin des atome de sodium polarisés optiquement (28), à la détection des transition dans les niveaux hyperfins du potassium, du sodium et d césium (2) (8). La méthode peut être décrite de la façon suivante dan le cas de la détection des résonances de haute fréquence.

Quand les atomes de sodium sont excités par une lumière de réso nance polarisée, circulairement, à mesure qu'un nombre suffisant d quanta polarisés circulairement sont absorbés, les sous-niveaux magné tiques les plus absorbants se vident au profit des niveaux moins absor bants jusqu'à ce qu'une saturation de la polarisation soit atteinte (pom page optique). Mais tandis que ce processus a lieu, l'intensité de l lumière transmise, augmente par rapport à sa valeur initiale (28 L'effet de la résonance hertzienne est d'égaler les populations des deu niveaux $m_F = 0$ et ce changement de population se traduit par un chan gement dans l'intensité de la lumière transmise, le maximum ayan lieu au centre de la résonance. L'avantage d'une telle méthode de déte tion est que les signaux obtenus sont assez intenses pour qu'on puis

utiliser une simple cellule photoélectrique, et bien souvent, un montage en pont n'est pas nécessaire si on prend soin de réduire le bruit ou les modulations parasites dans la lumière d'excitation.

Des perfectionnements à la méthode ont été apportés récemment. Par exemple, de la vapeur de césium diffusant dans un gaz tampon a été irradiée par de la lumière ayant des intensités différentes pour les deux composantes hyperfines de la raie d'absorption du césium $6S_{1/2} \rightarrow 6P_{3/2}$, c'est-à-dire les raies 8 521,0 et 8 521,2 Å. Cela produit un pompage entre l'un et l'autre des niveaux hyperfins $6S_{1/2}$. L'absorption d'ondes hertziennes à la fréquence de résonance ($\sim$9 192 MHz) est détectée par un accroissement de la lumière diffusée (7). Dans le cas de la résonance du Rubidium 87 on a proposé aussi (A. Kastler, T. R. Carver, P. Bender et autres) d'utiliser une source lumineuse contenant surtout du Rubidium 85 pour pomper du niveau $F = 2$ vers le niveau $F = 1$, ou, en interposant entre la source lumineuse et la cellule au Rb^{87}, un filtre absorbant de Rb^{85}, on doit favoriser le pompage inverse de $F = 1$ vers $F = 2$, et on doit pouvoir obtenir dans les deux cas, une bonne détection de la transition $m_F = 0 \rightarrow m_F = 0$ soit en absorption, soit en émission induite.

La méthode optique de détection des transitions hyperfines dans le domaine de la haute fréquence s'est révélée plus sensible que la méthode de détection utilisant une cavité résonnante et un récepteur haute fréquence. Cela est peut être dû au fait que le quantum d'énergie associé au photon optique est bien plus grand que le quantum d'énergie en haute fréquence. Dans la suite de ce travail nous avons utilisé presque exclusivement la méthode de détection optique parce que la simplicité de cette méthode paraissait pouvoir nous conduire à la réalisation d'un étalon de fréquence compact et pratique.

CHAPITRE V

Résultats expérimentaux.

Nous allons maintenant décrire les résultats expérimentaux obtenus dans l'application de la méthode de la double résonance à la réalisation d'étalons de fréquence.

Le choix de l'atome alcalin le mieux adapté pour cet usage dépend de plusieurs facteurs, à la fois pratiques et théoriques. Par exemple, pour des raisons pratiques, le césium paraît être le plus indiqué parce que la fréquence de résonance est la plus élevée, d'où réduction des dimensions des guides d'ondes ou de la cavité résonnante. La masse élevée du césium contribue en outre à une réduction appréciable de

l'effet Döppler. Cependant, les effets de déplacement de la fréquence de résonance, dus à la pression des gaz tampons, sont beaucoup plus importants pour le césium que pour le sodium, et il peut se faire que le sodium se prête davantage à la réalisation d'horloges atomiques de plus grande précision. Par ailleurs Rb^{87} aurait l'avantage pratique d'être utilisé à une température intermédiaire entre les températures d'emploi du sodium ou du césium (autour de 50° C) et de pouvoir être pompé efficacement par l'artifice décrit dans les pages précédentes. Pour faire un choix éclairé parmi les divers métaux alcalins nous avons étudié en détail le sodium et le césium, tandis que des expériences analogues se poursuivaient à Princeton University avec le Rubidium 87.

Afin de faire ressortir les avantages de la méthode de la double résonance, nous décrirons d'abord les résultats expérimentaux obtenus dans la détection des transitions hyperfines de haute fréquence dans la vapeur saturante de Na^{23}, par des méthodes purement radioélectriques. Nous décrirons ensuite l'application de la méthode de la double résonance dans les cellules à gaz contenant du sodium ou du césium. Finalement nous donnerons quelques résultats préliminaires obtenus avec des horloges atomiques au sodium et au césium.

Étude du sodium. — Méthode de détection purement radioélectrique. — *Appareillage* : Le principe du spectroscope à haute fréquence utilisé dans ces expériences a été déjà décrit page 983. La figure 1 montre les

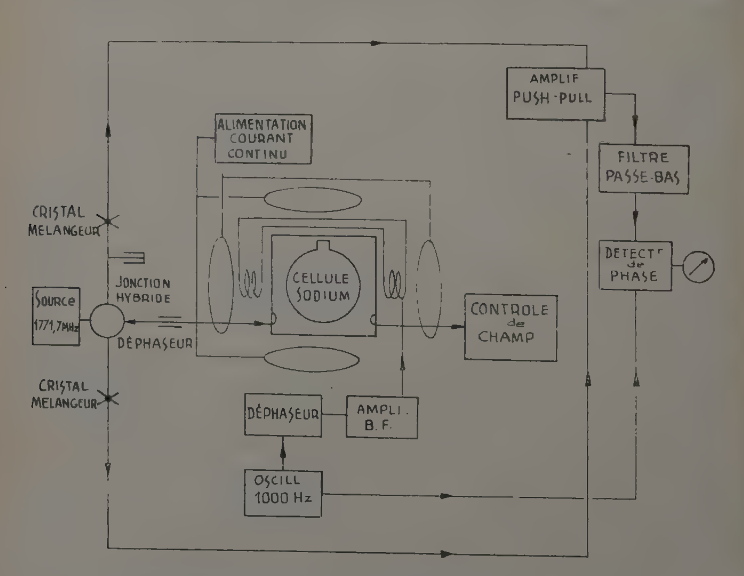


Fig. 1. — Spectroscope pour l'étude des transitions hyperfines haute fréquence de Na^{23}.

éléments essentiels de ce dispositif : la source de haute fréquence, la cavité résonnante et la cellule à gaz, les champs magnétiques de modulation et le récepteur haute fréquence.

La source de haute fréquence partait d'un oscillateur à quartz à 27 MHz, suivi d'une chaîne de multiplication jusqu'à 1 771,6 MHz avec une puissance de sortie de l'ordre de 5 milliwatts. Il était possible de régler légèrement la fréquence de l'oscillateur à quartz. La cavité résonnante était un cylindre droit excité dans le mode H_{011}. On a choisi ce mode parce qu'il permet de pratiquer des fentes dans la paroi de la cavité, dans le sens du courant, sans trop détériorer le facteur de surtension Q. Ces fentes laisseront le passage à la lumière d'excitation dans les expériences ultérieures de pompage optique (pour la cavité vide à 30° C : $Q_0 \approx 12\,000$; pour la cavité et la cellule au sodium à 250° C : $Q_0 \approx 1\,000$; $Q_L \approx 400$, coefficient de couplage 1,6). La cellule au sodium était cylindrique (10 cm de diamètre, 10 cm de hauteur) en verre 707 à faible coefficient de perte haute fréquence, recouverte intérieurement d'un glacis pour éviter le brunissement dû au sodium aux températures élevées (un jet d'air chaud maintenait la cellule à une température d'environ 220° C). La cellule au sodium était remplie d'argon spectroscopiquement pur à une pression de 1,5 mm Hg. Le champ magnétique était produit par des bobines d'Helmholtz, et les champs magnétiques parasites ont été soigneusement éliminés. Le récepteur haute fréquence à cristaux détecteurs est d'un type courant ainsi que l'amplificateur et le détecteur de phase (32).

D'après l'évaluation précédente du signal obtenu dans la résonance hyperfine du sodium, avec ou sans pompage optique, on peut estimer le rapport signal/bruit à la sortie du récepteur haute fréquence. Si l'on définit le facteur de bruit F :

$$\left(\frac{\text{signal}}{\text{bruit}}\right)_{\text{sortie}} = \frac{1}{F}\left(\frac{\text{signal}}{\text{bruit}}\right)_{\text{entrée}} \tag{6-1}$$

on a :

$$\left(\frac{\text{signal}}{\text{bruit}}\right)_{\text{sortie}} = \frac{1}{F}\,\frac{P_S}{4kT\Delta f}\,.$$

Mais en remplaçant P_S par l'expression donnée par (4-10) :

$$\left(\frac{\text{signal}}{\text{bruit}}\right)_{\text{sortie}} = \frac{P_0(Q^2/4\pi^2)\lambda^2\gamma^2}{F \times 4kT\Delta f} \tag{6-2}$$

où Δf est la largeur de bande de l'amplificateur (avec des amplificateurs « lock-in » (32) des largeurs de bande de 1 hertz, ou moins, sont courantes). Si nous substituons les valeurs suivantes :

$$P_0 = 10^{-4} \text{ watt} \qquad Q \approx 10^3$$
$$\lambda \approx 16{,}9 \text{ cm} \qquad \gamma \approx 3 . 10^{-9} \text{ cm}^{-1}.$$
$$kT\Delta f = 4 . 10^{-21} \text{ watt/Hz à } 300° \text{ K},$$

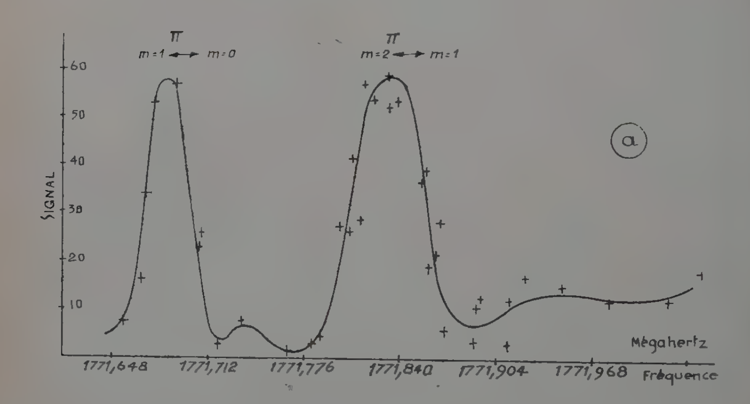
il vient :

$$\left(\frac{\text{signal}}{\text{bruit}}\right)_{\text{sortie}} = \frac{4.10^5}{F}$$

c'est-à-dire si :

$$10 \text{ dB} < F < 30 \text{ dB}.$$

$$26 \text{ dB} < \left(\frac{\text{signal}}{\text{bruit}}\right)_{\text{sortie}} < 46 \text{ dB}.$$



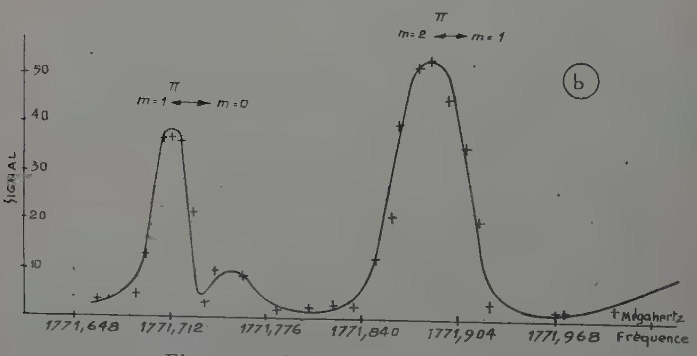


Fig. 2. — Spectre partiel de Na^{23}.

Une mesure de la sensibilité du système complet nous a donné un minimum de puissance détectable de l'ordre de 165 à 170 dB au-dessous d'un watt ; cependant, cette sensibilité se trouvait parfois réduite par suite de couplages magnétiques parasites et un grand soin a dû être apporté au blindage des câbles de liaison entre appareils.

Le rapport signal/bruit de la détection a été de l'ordre de 20 à 1 pour une largeur de bande de l'amplificateur de 0,1 Hz. La figure 2

nontre le tracé d'une partie du spectre de Na^{23}. En faisant varier le hamp magnétique statique, il est possible de déplacer le spectre sur échelle des fréquences (fig. 2*a* et 2*b*). Par l'analyse des spectres de ce enre, on a déterminé la fréquence centrale des transitions $\Delta F = 1$. es résultats sont indiqués sur la figure 3. Aux erreurs expérimentales rès les points s'alignent sur deux droites correspondant aux transiions π : $m = 1 \rightarrow m = 0$ et $m = 2 \rightarrow m = 1$ avec des pentes respecives de 0,7 MHz et 2,1 MHz par gauss. Le point d'intersection de ces roites avec l'axe des fréquences définit la valeur f_0 de la fréquence

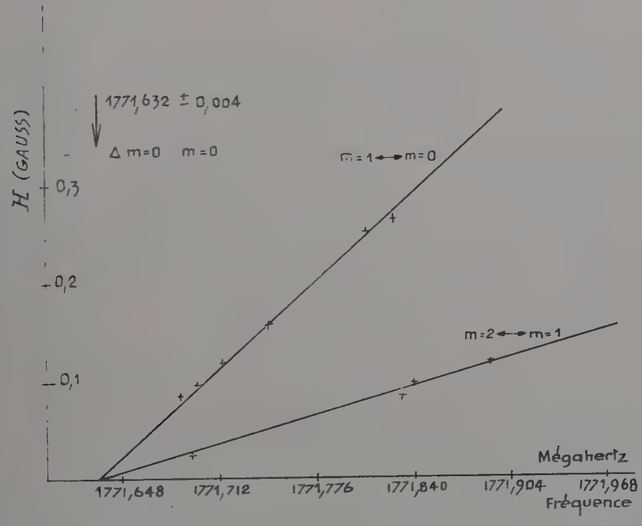


Fig. 3. — Résonances π de Na^{23}.

yperfine. L'erreur principale dans cette détermination de f_0 provient e l'erreur systématique faite dans l'évaluation du champ magnétique. n tenant compte de ces erreurs on trouve finalement :

$$f_0 = 1\,771{,}632 \pm 0{,}005 \text{ MHz}.$$

Cela en bon accord avec la valeur trouvée par les mesures utilisant es jets atomiques (46) (47) (54) :

$$f_0 = 1\,771{,}631 \pm 0{,}002 \text{ MHz}$$

u une cellule d'absorption (17) :

$$f_0 = 1\,771{,}63 \pm 0{,}15 \text{ MHz}.$$

Nous verrons que la valeur trouvée par ces mesures est légèrement upérieure à la valeur obtenue par la méthode de la double résonance tilisant la transition $\Delta F = 1$, $m_F = 0 \rightarrow m_F = 0$. Cependant la valeur

obtenue dans ce dernier cas est certainement plus précise car l'effet d[u] champ magnétique est beaucoup moins prononcé.

La détection des lignes σ par cette méthode n'a pas été très bonne [et] en particulier la détection de la raie $\Delta F = 1$, $m_F = 0 \rightarrow m_F = 0$ a ét[é] très faible, le rapport signal/bruit à la sortie de l'amplificateur n'exc[é]dant pas une valeur de 2 ou 3 à 1, et il était très difficile de tracer av[ec] précision le contour de cette raie.

Avec un rapport signal/bruit aussi faible, il serait presque impossibl[e] d'utiliser une cellule à gaz pour un étalon de fréquence. Cependan[t] nous avons pu faire un certain nombre d'observations intéressante[s].

a) Section efficace de collisions. — Par suite de la sensibilité de l[a] fréquence des raies au champ magnétique, la largeur de celles-ci vari[e] avec l'amplitude de la modulation magnétique. Mais par extrapolatio[n] on peut déterminer la largeur des raies, indépendamment de l'effe[t] d'élargissement dû à la modulation On trouve ainsi une largeur de[s] raies de l'ordre de 4 kHz. Si l'on suppose l'effet Döppler négligeabl[e] par suite de la présence du gaz tampon, et si l'on admet que les choc[s] avec échange d'électrons sont le facteur de relaxation le plus impor[-] tant, nous pouvons définir une section efficace de collision σ telle que :

$$\frac{1}{T} = \Delta\omega = v N \sigma$$

où T est le temps moyen entre deux chocs,
$\Delta\omega$ la largeur de la raie en radians,
v la vitesse moyenne thermique des atomes alcalins,
N le nombre d'atomes de sodium par centimètre cube.

Si nous supposons $N \approx 8.10^{12}$ atomes/cm³, correspondant à un[e] température de 260° C, et une pression de vapeur de 10^{-4} mm Hg, alor[s] pour $v = 6.10$ cm.sec^{-1} et $\Delta\omega = 2 \times 4.10^{3}$, on trouve :

$$\boxed{\sigma \approx 5.10^{-14}\ \text{cm}^2}$$

b) Effet de la température. — Il a été étudié sur l'intensité du signa[l] de détection dans le cas de la transition $\Delta F = 1$, $m_F = 2 \rightarrow m_F = 1$ entre 160° C et 200° C (pression de vapeur entre 10^{-5} et $6\ 10^{-3}$ mm Hg). Les résultats sont indiqués sur la figure 4.

c) Saturation. — L'intensité du signal détecté en fonction de l[a] puissance haute fréquence incidente sur la cavité a été aussi étudiée. Le[s] résultats sont donnés sur la figure 5. La saturation apparaît quand l[e] champ de haute fréquence est tel que :

$$H = 1/\gamma T$$

où $\gamma = 1{,}7.10^{7}$ Hz/gauss est le rapport de la vitesse angulaire d[e]

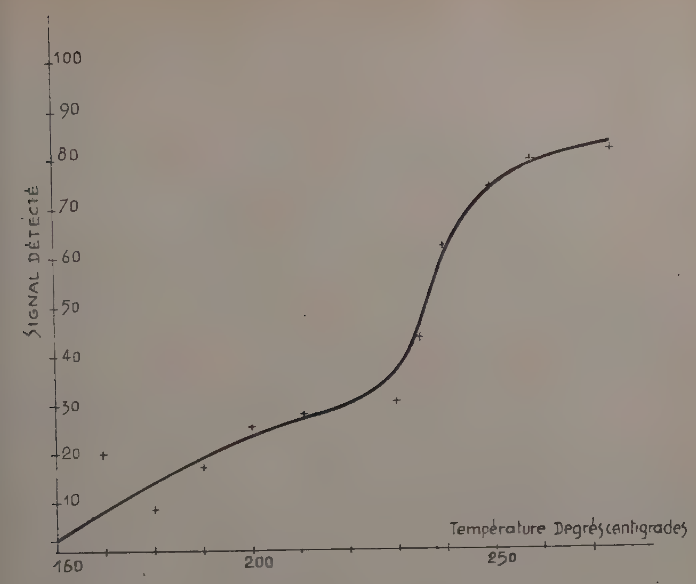


Fig. 4. — Intensité du signal en fonction de la température.

Larmor au champ magnétique, et $T = 1/\Delta\omega$ l'inverse de la largeur de raie. Dans ce cas la puissance incidente est :

$$P_i = \frac{1}{8\pi} \overline{H^2} \frac{V\omega}{Q} = \frac{Vf\Delta\omega^2}{4\gamma^2 Q}.$$

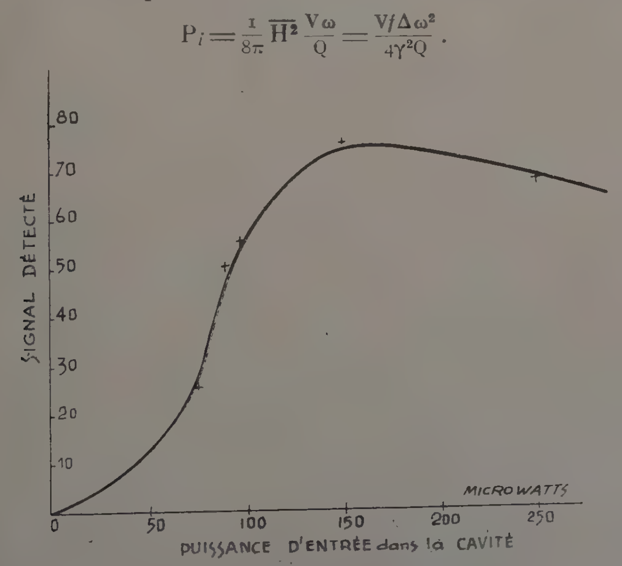


Fig. 5. — Effet de la saturation.

Si nous supposons $f = 1771 . 10^9$, $\Delta\omega = 2\pi \times 4 . 10^3$. $Q \approx 900$, $V \approx 10$
alors :

$$P_i \approx 120 \text{ microwatts.}$$

Dans les expériences de la figure 5, la saturation commence à appa raître pour $P_i \geqslant 120$ microwatts, ce qui est en bon accord avec la valeu théorique. Cela correspond à un temps de relaxation : $T = 40$ micro secondes. Cette valeur est à comparer avec les temps de relaxatio beaucoup plus longs (de l'ordre de la milliseconde ou plus) trouvé dans le cas des cellules à gaz opérant à des températures beaucou plus basses grâce à l'emploi de la méthode de la double résonanc (cf. section, p. 997).

Méthode de pompage optique et de détection radioélectrique. — Nou avons vu qu'à la température de 250° C, le rapport signal/bruit de l détection de la transition : $\Delta F = 1$, $m_F = 0 \rightarrow m_F = 0$ n'était que d l'ordre de 3 à 1 au plus. A cette température élevée le pompage optiqu est inefficace par suite du grand nombre de collisions qui désorienten les atomes. Si nous abaissons la température à environ 120° C (pressio de vapeur de sodium : 10^{-6} à 10^{-7} mm Hg) le nombre d'atomes d sodium est réduit de $8 . 10^{12}$ à $8 . 10^9$ atomes par centimètre cube, et l signal se trouve réduit par un facteur de 10^6. Le pompage optique peu produire une amélioration du signal détecté de l'ordre de 60 d (cf., p. 984) mais, même dans ces conditions favorables, le rap port signal/bruit de la détection reste toujours de l'ordre de 3 à 1 valeur insuffisante pour le bon fonctionnement d'une horloge atomiqu Il est alors nécessaire de multiplier par 10, au moins, la sensibilité d spectroscope à haute fréquence. Nous avons, dans ce but, modifié l spectroscope de manière à utiliser une méthode d'impulsions, dan laquelle on utilise une émission induite du sodium au lieu de l'absorp tion (65). Nous avons pu obtenir ainsi des sensibilités de l'ordre d 10^{-18} watt, soit environ 10 à 15 dB plus élevées que la sensibilité d spectroscope précédent. Ce spectroscope n'a pas été très utilisé dan notre travail parce que les méthodes de détection optique, qui étaien développées simultanément, se sont montrées beaucoup plus sensible et beaucoup plus simples à utiliser : elles ne nécessitaient pas de cavit résonnante à facteur de surtension élevé, ni de cristaux mélangeurs, n d'amplificateurs à moyenne fréquence et à impulsions, etc. Cependan le spectroscope à impulsions a été développé et utilisé par d'autres (23 dans l'étude du Rubidium 87. Ils ont obtenu une amélioration d signal dans le rapport de 1 à 10 (en volts) quand le pompage optiqu est utilisé. Cette amélioration n'est pas aussi grande qu'on pourrai l'espérer, mais cela est dû, probablement à la pression de vapeur rela tivement élevée à laquelle la cellule fonctionnait (environ 10^{-5} mm Hg) A la température de 28°-30° C la largeur des raies était de l'ordre d

ɔ à 100 hertz avec un rapport signal/bruit de l'ordre de 4 à 1. A une mpérature légèrement supérieure, la largeur de la raie était de ɔo hertz et le rapport signal/bruit de l'ordre de 30 à 1 (23).

Méthode de pompage optique et détection optique des transitions hyperfines e Na^{23}. — Afin d'obtenir des raies aussi fines que possible nous avons tilisé des pressions de gaz tampon relativement élevées (au-dessus de mm) ainsi qu'il avait été suggéré par des expériences précéentes (28). Dans ce cas, le pompage optique reste efficace mais les onditions de pompage sont modifiées par rapport au cas des faibles presons (9) (20) (26) (36). A pression élevée, il y a une désorientation presue complète des atomes dans l'état excité, et le pompage optique ne este efficace que s'il y a une différence dans l'intensité des deux raies D ui excitent les atomes à partir des niveaux $m_F = 0$. Cette différence 'intensité peut être produite, par exemple, en séparant les deux aies D_1 et D_2 par un filtre interférentiel et en utilisant seulement la aie D_2 (5 890 Å), ou encore en utilisant D_1 et D_2 avec des polarisations rculaires en sens inverse (44). Le filtrage peut être aussi réalisé dans cellule au sodium elle-même dans les premières couches absorbantes e la vapeur de sodium illuminée par une lampe de résonance. C'est robablement ce procédé qui a fourni la différence d'intensité nécesire, car dans nos expériences avec le sodium, nous n'avons pas utilisé e filtre interférentiel ; cela peut d'ailleurs aussi bien se produire dans lampe de résonance utilisée.

Avant de détecter la transition hyperfine de haute fréquence $\Delta F = 1$, $_F = 0 \rightarrow m_F = 0$, nous avons fait un certain nombre d'observations ntéressantes :

.a) Nous avons mesuré, dans notre cellule, *le temps de relaxation es spins* d'atomes de sodium polarisés optiquement (28). Dans ces xpériences, la cellule à sodium était la même que celle décrite p. 990. a température de la cellule était maintenue aux environs de 120° C. a source de lumière excitatrice était une lampe spectrale Osram imentée en courant continu. La lumière transmise au travers de cellule au sodium était focalisée sur une cellule photoélectrique à az du type 927, suivie d'un amplificateur à large bande. Le champ agnétique terrestre dans la région de la cellule était annulé par n système de bobines d'Helmholtz et un champ magnétique 'environ 0,5 gauss était appliqué parallèlement à la direction de la mière par une bobine supplémentaire, alimentée par un circuit à ible constante de temps. La lumière excitatrice était polarisée circuirement. La méthode de mesure des temps de relaxation est décrite ans la référence 23. Les résultats obtenus dans nos expériences sont diqués sur la figure 6. Quand le champ magnétique est brusquement versé en direction, il y a un changement brusque de l'intensité de la

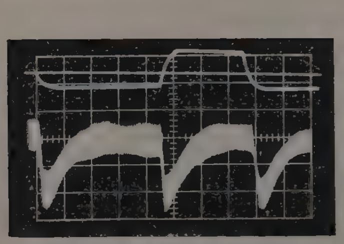
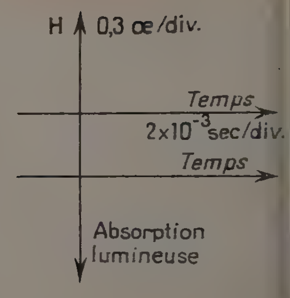



Fig. 6. — Mesure des temps de relaxation d'atomes de Na^{23} polarisés optiquement.

lumière transmise, suivie d'une remontée lente due à l'effet des phén mènes de relaxation dépolarisants. Dans ce cas particulier, la pressi du gaz tampon argon était de l'ordre de 1 mm Hg et des temps relaxation de l'ordre de $2{,}5 . 10^{-3}$ seconde ont été mesurés, en répéta l'expérience avec des intensités lumineuses différentes (28). Le cham magnétique était inversé assez rapidement de façon que la polarisati des atomes et leur aimantation suivent le changement d'une faç adiabatique. La figure 7 montre un exemple où le champ magnétiq

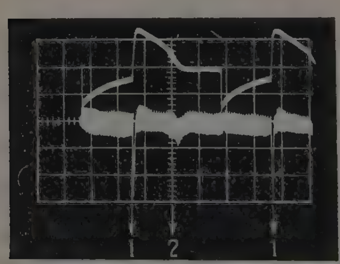


Fig. 7 *a*.

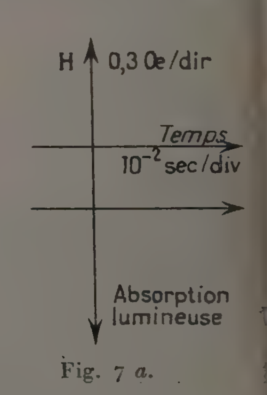


Fig. 7 *a*.

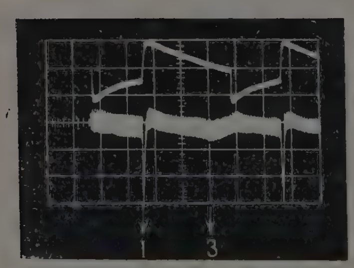


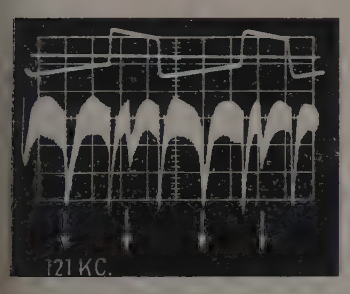
Fig. 7 *b*.

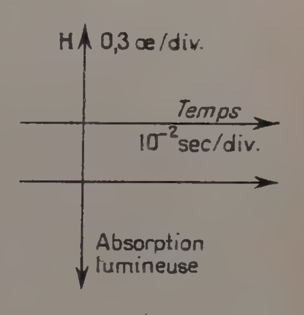
Fig. 7 *a* et *b*.

Relaxation d'atomes de Na^{23} polarisés optiquement.

été inversé avec plus de lenteur, permettant une désorientation plus rapide par les relaxations (sur la figure 7 *a* l'impulsion d'intensité est très forte en 1 où le champ varie au taux de 0,9 gauss par milliseconde, elle est plus faible en 2 où le champ ne varie que de 0,05 gauss par milliseconde, et sur la figure 7 *b* l'impulsion d'intensité en 3 est à peine visible et le champ magnétique varie un taux de 0,01 gauss par milliseconde).

Outre la mesure des temps de relaxation, la méthode du champ inversé permet très utilement d'effectuer divers réglages qui assurent le maximum d'efficacité au pompage optique : température, intensité lumineuse, champ magnétique, optique, etc.





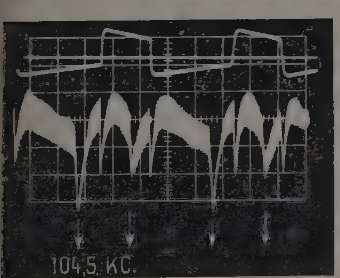


Fig. 8.

Détection optique des sous-niveaux Zeeman.

b) Cette méthode de détection permet aussi d'étudier très facilement les *sous-niveaux Zeeman* ($\Delta F = 0$, $\Delta m_F = \pm 1$). A cet effet, une bobine de champ magnétique, avec son axe perpendiculaire à la direction de propagation de la lumière, est parcourue par un courant de radiofréquence tandis qu'on fait varier linéairement l'intensité du champ magnétique horizontal, parallèle à la direction de la lumière. Quand la condition de résonance : $f = \frac{\mu}{2}\frac{H}{h} = 0{,}7$ MHz/gauss est satisfaite, une impulsion d'intensité lumineuse est détectée à la sortie de l'amplificateur photoélectrique (cf. fig. 8). On peut ainsi étudier facilement la largeur des raies dans des conditions variées. Par exemple, pour $f = 121$ kHz, avec une cellule au sodium contenant de l'argon à une

pression de 50 mm, et à une température de 120° C, la largeur de raie était de 5 kHz, et probablement élargie par les effets de saturatio et d'inhomogénie du champ. Nous verrons que l'on peut obtenir d raies extrêmemeut fines (150 Hz). Enfin, on peut encore avec cet méthode, calibrer, de façon simple et précise, le champ magnétiq dans la région de la cellule, et nous avons utilisé cette méthode da la mesure des transitions hyperfines.

c) Pour la *détection des transitions hyperfines de haute fréquenc* $\Delta F = 1$, $\Delta m_F = \pm 1,0$ un faisceau de lumière polarisée circulaireme traverse la cellule au sodium et est focalisée sur une cellule photoéle trique. La cellule au sodium est également irradiée en haute fréquen

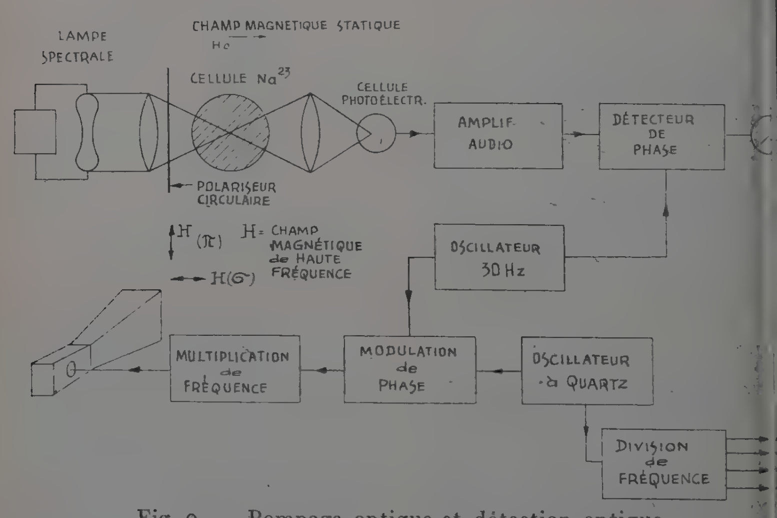


Fig. 9. — Pompage optique et détection optique des transitions hyperfines de haute fréquence.

rayonnée par un cornet, avec une polarisation convenable pour indui de préférence les transitions σ ou π. La haute fréquence tend à égal les différences de population des deux niveaux $m_F = 0$, produites p le pompage optique et, à la résonance, un maximum de changeme d'intensité de la lumière transmise, se produit. La figure 9 montre schéma du dispositif expérimental, et la figure 10 est une photograpl de l'expérience de laboratoire. La haute fréquence a été obtenue à l'ai d'un cristal oscillateur et d'une chaîne de multiplication de fréquen La fréquence était mesurée par un compteur électronique contrôlé p la station WWV (Washington) avec une précision de $1/10^8$ à 1/ durant une période de quelques minutes. Les signaux, à la sortie l'amplificateur photoélectrique étaient suffisamment intenses pour ê

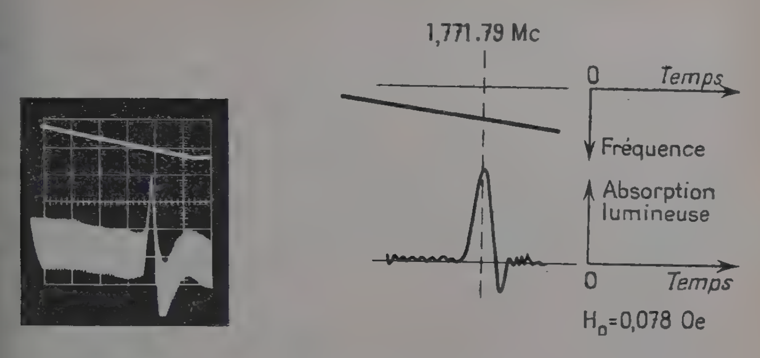


Fig. 11. — Détection optique de $\Delta F = 1$, $m_F = 2 \leftrightarrow m_F = 1$.

observés avec un oscilloscope dont le balayage était synchronisé avec une variation linéaire du champ magnétique ou de la fréquence. La figure 11 montre une photographie de la transition $\Delta F = 1$, $m_F = 2 \rightarrow m_F = 1$ (cette photographie a été obtenue avec un oscilloscope à deux voies : la trace supérieure montre le balayage en fréquence et la trace inférieure reproduit le signal de la transition). Pour le spectre Zeeman obtenu de cette façon la pente des transitions σ ou π est de 0,7-1,4-2,1 MHz par gauss. Dans ces expériences, la largeur de la raie de résonance était élargie par les effets de saturation et l'inhomogénie du champ. Quand on réduit la puissance haute fréquence pour réduire les effets de saturation, le bruit dans un amplificateur à large bande devient prohibitif, et il est nécessaire de détecter les transitions avec un amplificateur « lock-in » (32). A cet effet, l'oscil-

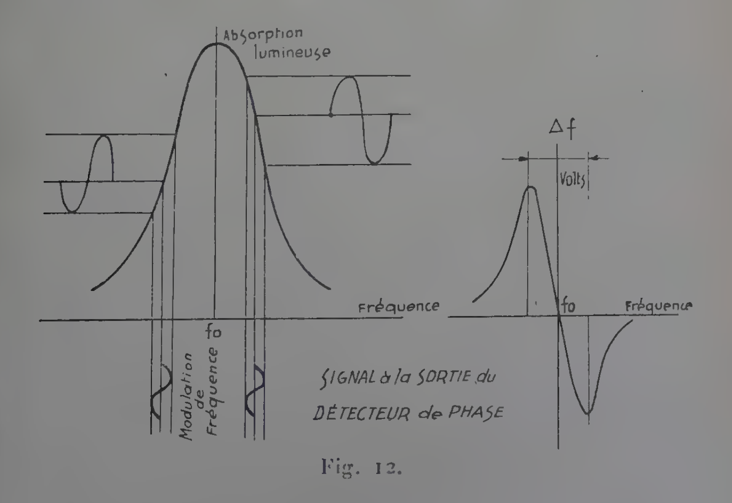
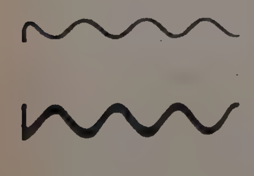


Fig. 12.

lateur de haute fréquence est modulé en fréquence, à 30 Hz avec une faible profondeur de modulation, et le signal de sortie de l'amplificateur photoélectrique est envoyé dans un détecteur de phase de façon à obtenir la dérivée de la courbe de résonance (fig. 12). La figure 13 est une photographie du signal obtenu avec un oscilloscope à deux voies (la trace sinusoïdale dans le haut de la figure est la modulation sinusoïdale qui produit la modulation de fréquence, et celle du bas est le signal détecté à la sortie de l'amplificateur photoélectrique basse fré-



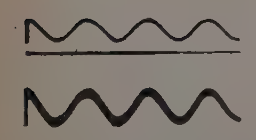


Fig. 13. — Détection optique de $\Delta F = 1$, $m_F = 2 \longleftrightarrow m_F = 1$. Signal à la sortie de l'amplificateur photoélectrique.

quence. On notera le changement de phase quand on passe d'un côté à l'autre de la courbe de résonance, et le faible bruit présent dans le signal).

d) Pour la *détection de la transition* : $\Delta F = 1$, $m_F = 0 \rightarrow m_F = 0$ nous avons utilisé le même montage expérimental. La polarisation circulaire de la lumière augmente les populations des niveaux : $F = 2$, $m_F = +2$ ou $m_F = -2$ et, en conséquence, dépeuple inégalement les deux niveaux $m_F = 0$. Cet effet permet la détection de la transition $\Delta F = 1$, $m_F = 0 \rightarrow m_F = 0$ par la même méthode (2) (8), bien que le signal détecté soit bien plus faible (environ 10^3 fois plus faible que les transitions $\Delta F = 1$, $\Delta m_F = \pm 1$). On peut exprimer le rapport signal/bruit de la détection par l'expression (25) :

$$\left(\frac{\text{signal}}{\text{bruit}}\right) = \sqrt{n\tau}$$

où α, est le pourcentage de modulation de la lumière dû à la transition,
n, le nombre d'électrons par seconde émis par la cellule photoélectrique,
τ, la constante de temps de l'amplificateur.

Dans le cas du sodium nous avons obtenu les valeurs suivantes :
$n = 6.10^{11}$ électrons/seconde :

$$\alpha \approx 10^{-5} \text{ pour } \Delta F = 1,\ m_F = 0 \rightarrow m_F = 0$$
$$\alpha \approx 10^{-2} \text{ pour } \Delta F = 1,\ \Delta m_F = \pm 1$$

e qui donne :

$$\left(\frac{\text{signal}}{\text{bruit}}\right) \approx 13{,}5 \text{ pour la transition } \Delta F = 1,\ m_F = 0 \rightarrow m_F = 0$$

, :

$$\left(\frac{\text{signal}}{\text{bruit}}\right) \approx 13{,}5 \, . \, 10^3 \text{ pour la transition } \Delta F = 1,\ \Delta m_F = \pm 1.$$

Les résultats expérimentaux vérifient d'assez près ces valeurs théori-ues. Avec une cellule au sodium remplie d'argon à la pression de

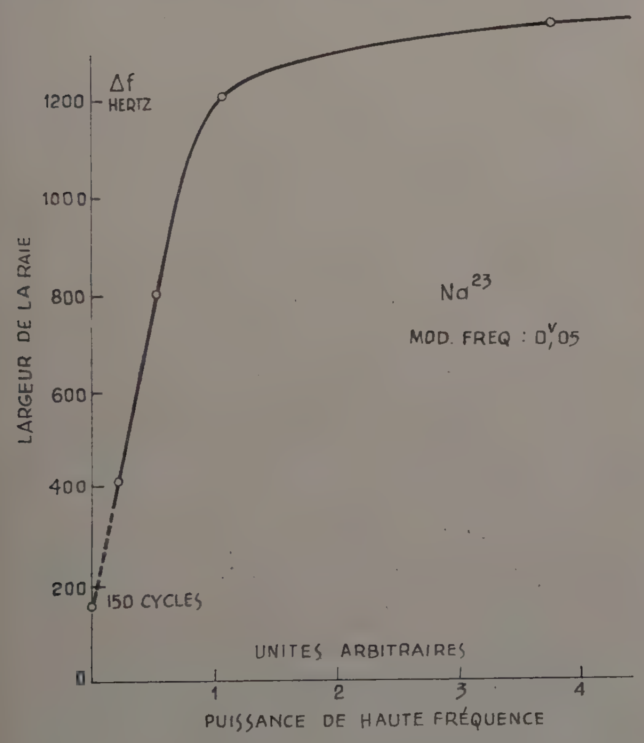


Fig. 14. — Élargissement de la raie dû à la saturation.

mm, le rapport signal/bruit était de l'ordre de 30 à 1, quand la lar-eur de bande de l'amplificateur était réduite à 0,05 hertz. La largeur e la raie dans ces conditions était de 400 hertz.

Le rapport signal/bruit de la détection est aussi influencé par la tem-érature de la cellule à vapeur alcaline : une température trop basse, est à-dire une tension de vapeur très faible réduit le nombre total 'atomes dans la cellule, tandis qu'une température trop élevée aug-

mente le nombre de collisions et produit aussi une perte de signal pa désorientation des atomes. On peut estimer approximativement la ten sion de vapeur optimum, dans le cas du sodium, par exemple. Si o suppose une surface éclairée de 20 cm² dans la cellule à vapeur alca line, le nombre total de photons qui peuvent être absorbés est de l'ordr de 5 10^{14} photons par seconde (38). Chaque atome de sodium absorban à peu près 2,1 10^3 photons par seconde le nombre d'atomes nécessaire pour absorber tous les photons est de l'ordre de 2 10^{11} atomes U volume de vapeur alcaline éclairé de 200 cm³ correspond à peu près une concentration de 10^9 atomes/cm³. Cette concentration est obtenu pour une température de la cellule voisine de 150° C, correspondant une tension de vapeur de 10^{-7} mm. La courbe de résonance a une form de Lorentz. La largeur de la raie de résonance est modifiée par le effets de saturation et de modulation de fréquence (41) (fig. 14 et 15) Si on extrapole pour un champ nul et une modulation nulle, on trouv une largeur de raie limite de :

$$\Delta_L = 190 \text{ hertz à } 120° \text{C}$$

L'effet des gaz tampons sur le déplacement de la fréquence hyperfin a été aussi étudié (2). Avec de l'argon, à des pressions de 1, 5, 10, 25 50 et 100 mm on n'a pas observé de variations de fréquence plus gran des que les erreurs de mesure, bien qu'un déplacement vers les basse fréquences de quelques Hz/mm soit possible Avec le néon, à de pressions de 1, 5, 10, 25 et 50 mm on a trouvé un déplacement de la fré quence hyperfine, *vers les fréquences élevées* de l'ordre de + 75 80 Hz/mm. Dans le cas de l'azote, le déplacement est dans le mêm sens : + 100 Hz/mm. Les pressions indiquées sont les pressions d remplissage à la température de 30° C (fig. 16). Une discussion plu complète des déplacements de la fréquence hyperfine en fonction de l pression des gaz tampons sera donnée dans la page 1011.

Quand les mesures de la fréquence hyperfine sont réduites à u champ nul et à une pression de gaz tampon nulle on trouve :

$$f_0 = 1771{,}6262 \pm 0{,}0002 \text{ MHz}.$$

Cette détermination de f_0 est environ 10 fois plus précise que l dernière valeur publiée (46) (47) (54) et la précision ici n'a été limité que par le manque d'un étalon de fréquence de haute précision dan notre équipement de mesure. La valeur obtenue ici est aussi légère ment inférieure à celle obtenue par la méthode des jets atom ques (46) (47) (54).

L'application de la cellule au sodium pour une horloge atomique es décrite dans la page 1017.

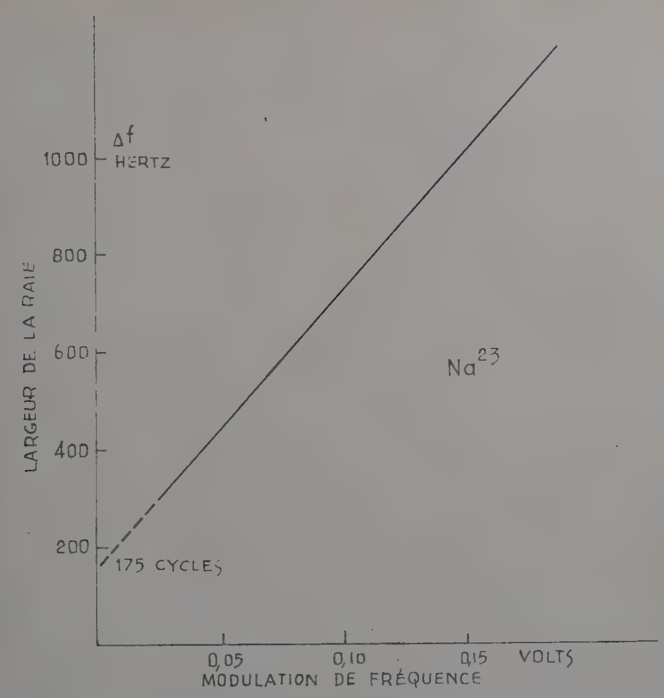


Fig. 15. — Élargissement de la raie dû à la modulation.

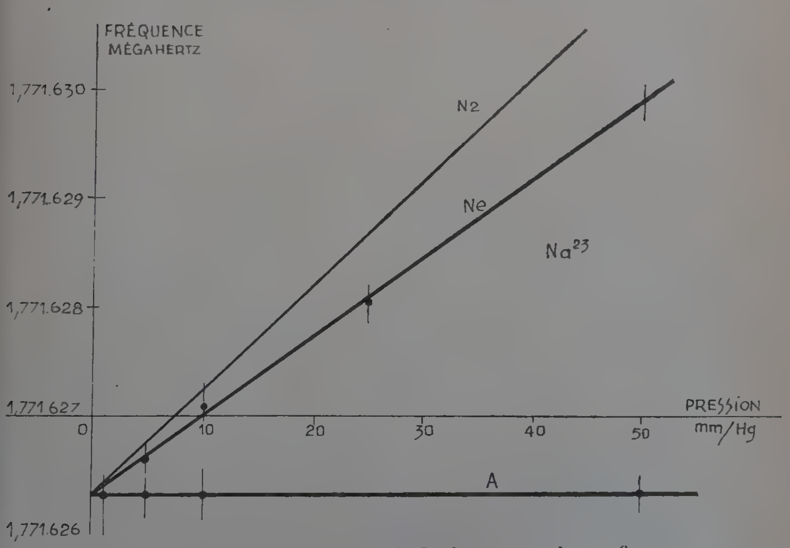


Fig. 16. — Déplacement de la fréquence hyperfine en fonction de la pression des gaz tampons (Na^{23}).

Étude du césium. — Une étude semblable à Na^{23} a été faite avec Cs^{133}. Le dispositif de mesure est presque identique, à l'exception de la source de haute fréquence qui est ici un klystron asservi (« phase-locked ») à un oscillateur à quartz très stable (57). La cellule au césium était un ballon sphérique en verre de 2,5 de diamètre environ, bien que nous ayons utilisé des ballons de 5 et 7,5 cm de diamètre dans certaines expériences. La lumière d'excitation était une lampe spectrale Osram au césium, alimentée par un oscillateur de radiofréquence à 7 MHz. Le reste de l'équipement de mesure (modulateur, amplificateur basse fréquence, détecteur de phase) était identique à celui utilisé pour le sodium. La plupart des mesures ont été faites à la température ordinaire (28°-30° C).

Nous avons obtenu les résultats suivants :

a) La *mesure des temps de relaxation* (28). Dans un ballon de 2,5 cm de diamètre, avec une pression d'argon 1 mm, nous avons mesuré des temps de relaxation de l'ordre de quelques millisecondes.

b) La *détection des sous-niveaux Zeeman* : à basse fréquence nous a donné des résultats identiques à ceux publiés récemment (13) (67).

c) Les *transitions hyperfines de haute fréquence* $\Delta F = 1$, $\Delta m_F = \pm 1, 0$ ont été aussi détectées très facilement, soit par l'observation à l'oscilloscope, soit par l'emploi de l'amplificateur « lock-in ». Avec de la lumière polarisée circulairement et un champ magnétique statique de quelques dixièmes de gauss, dans la direction de propagation de la lumière, et avec le champ magnétique de haute fréquence parallèle au champ magnétique statique, nous avons mesuré les inten-

Tableau V

Transitions	Intensités relatives	
	Cs^{133} + argon 5 mm Hg	Cs^{133} + xénon (29) 0,16 mm Hg
4,4 ⟷ 3,3	60	60
4,3 ⟷ 3,3	60	4,5
4,3 ⟷ 3,2	26	14
4,2 ⟷ 3,2	2	—
4,2 ⟷ 3,1	6	4
4,1 ⟷ 3,1	—	—
4,1 ⟷ 3,0	2	1
4,0 ⟷ 3,0	1/2 000	—

Par suite de la très grande différence entre les raies 4, 4 ⟷ 3, 3 et 4, 0 ⟷ 3, 0 le rapport dans ce dernier cas n'a pas été déterminé avec une très grande précision.

sités relatives pour les transitions : $\Delta F = 1$. $\Delta m_F = -1,0$, avec un ballon de césium rempli d'argon à la pression de 5 mm. A titre de comparaison nous avons indiqué dans le tableau I, les valeurs des intensités des transitions obtenues par d'autres, avec du césium et du xénon, à la pression de 0,16 mm (29).

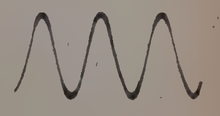
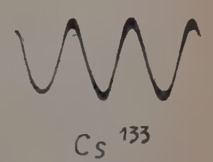


Fig. 17. — Cs^{133}. Signal détecté pour la transition $\Delta F = 1$, $m_F = 0 \rightarrow m_F = 0$.



L'accord général entre les mesures est assez bon.

d) Détection de la transition $\Delta F = 1$, $m_F = 0 \longleftrightarrow m_F = 0$. On voit sur le tableau I que la transition $4,0 \longleftrightarrow 3,0$ est beaucoup plus faible que les autres transitions, et demande un montage expérimental très soigné pour être détectée dans de bonnes conditions. La figure 17

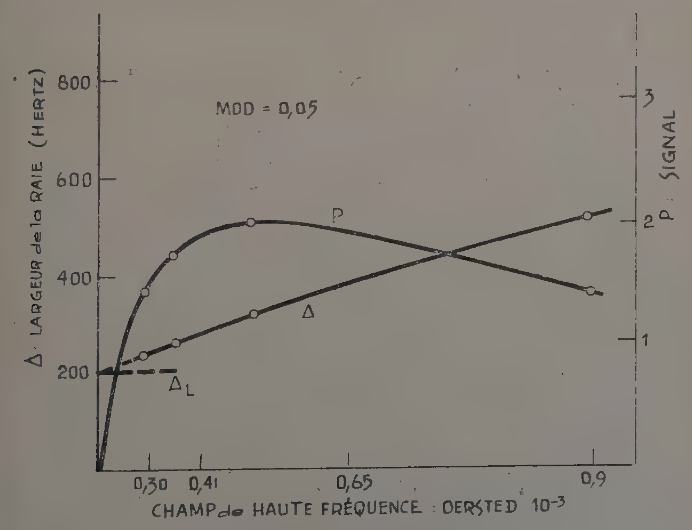


Fig. 18. — Élargissement de la raie dû à la saturation.

montre le signal obtenu avec cette transition, à la sortie du détecteur de phase (le signal, qui est en courant continu, a été haché à 60 Hz et amplifié). On peut remarquer que le rapport signal/bruit est assez bon, et aussi, le changement de phase du signal quand on passe d'un côté à l'autre de la résonance.

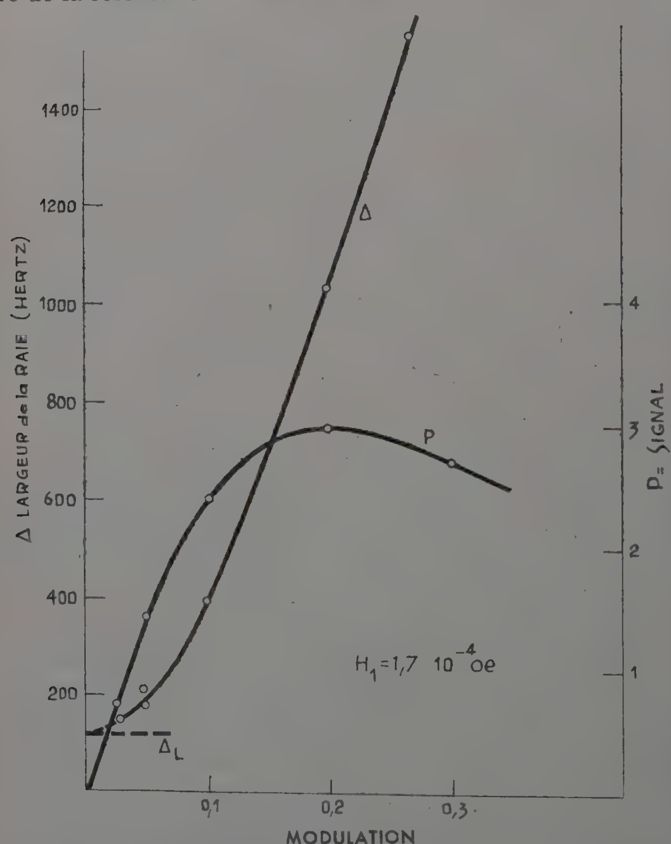


Fig. 19. — Élargissement de la raie dû à la modulation.

Nous avons également remarqué que le rapport signal/bruit de la détection reste sensiblement le même quand on utilise de la lumière polarisée circulairement ou de la lumière polarisée linéairement, ou de la lumière non polarisée. Le pompage optique dans ces différents cas doit produire, à ces pressions de gaz tampon relativement élevées, à peu près la même différence de populations entre les niveaux $m_F = 0$.

Nous avons obtenu en outre, un accroissement appréciable du signal

étecté en interposant entre la cellule au césium et la lampe de résoance un filtre interférentiel qui ne laisse passer que la radiation 521 Å.

Les figures 18 et 19 montrent, comme dans le cas de Na^{23}, les effets 'élargissement de la raie de résonance dus à la saturation et à la odulation de fréquence (ces courbes se rapportent à un ballon sphéique de césium de 7,5 cm de diamètre, rempli d'azote à la pression de

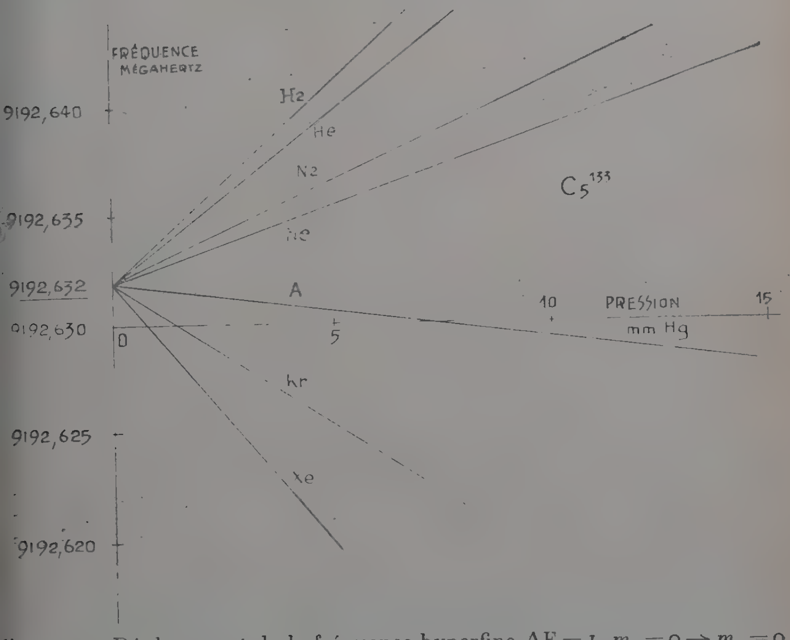


Fig. 20. — Déplacement de la fréquence hyperfine $\Delta F = 1$, $m_F = 0 \rightarrow m_F = 0$ en fonction de la pression des gaz tampons.

3 mm). En extrapolant les résultats pour un champ et une modulation uls on trouve une largeur de raies d'environ *100 hertz ou moins.* Nous avons été limités, dans ces mesures, par la stabilité de notre oscilateur de mesure et le manque d'un étalon de fréquence de haute préision dans notre équipement. Des raies d'*environ 40 hertz* ont été détectées tout récemment (6) en utilisant le néon à une pression de 10 mm.

Nous avons étudié également le déplacement de la fréquence hyperine en fonction de la pression des gaz tampons (3) (6). Les résultats ont résumés sur la figure 20 et les coefficients suivants ont été obtenus : le signe — se rapporte à des déplacements vers les basses fréquences,

et le signe + à des déplacements vers les fréquences élevées). Les résu tats obtenus récemment au National Bureau of Standards (Washin ton) sont aussi indiqués, à titre de comparaison, dans le tableau . L'accord entre les mesures est bon, excepté dans le cas de l'hélium (d erreurs ont pu s'introduire en raison de la diffusion facile de l'héliu au travers des parois de verre ?)

De ces mesures, on déduit la fréquence hyperfine à champ nul pression nulle :

$$f_0 = 9192,632 \pm 0,00012 \text{ MHz}$$

en bon accord avec la valeur trouvée antérieurement (33), par méthode du jet atomique. Nous pensons augmenter la précision de not mesure en utilisant prochainement un appareil à jet atomique comm étalon de mesure.

TABLEAU VI

Cs^{133} + gaz tampon	Déplacement de H. F. Hz/mm Hg (réf. 3)	(réf. 6)
Cs + H^2	+ 1 900	
Cs + He	+ 1 600	+ 1 200
Cs + N^2	+ 880	+ 900
Cs + Ne	+ 650	+ 580
Cs + A	— 250	— 220
Cs + Kr	— 1 300	— 1 300
Cs + Xe	— 2 400	—

Il est intéressant de comparer les résultats aux mesures d'absor tion purement radioélectriques faites il y a quelques années. La valeu publiée à cette époque était :

$$f_0 = 9\,192,513 \pm 0,03 \text{ MHz}$$

et la largeur de la raie de résonance était de l'ordre de 130 à 200 kH Par la méthode de la double résonance *nous avons pu améliorer l précision par un facteur 100 tout en réduisant la largeur de la ra dans un rapport de 1 à 1 000.*

L'intensité de la transition $\Delta F = 1$, $m_F = 0 \rightarrow m_F = 0$ a été étudi en faisant varier la pression des gaz tampons entre 1 et 15 mm Hg dans une cellule de 2,5 cm de diamètre et en utilisant une lumière d résonance non polarisée. Les résultats sont indiqués sur la figure 2 Par suite d'un nombre insuffisant d'observations, les courbes donné peuvent être sujettes à caution. Mais un certain nombre de remarqu intéressantes peuvent être néanmoins faites.

Bien que l'allure générale de ces courbes soit la même que celle des ›urbes publiées pour la transition basse fréquence :

$$F = 2, \; m_F = -2 \rightarrow m_F = 1$$

basse pression (9) (20) (26) (36), le maximum d'intensité apparaît ici une pression beaucoup plus élevée (entre 3 et 5 mm au lieu de 0,3 mm). est vrai que dans ce cas les conditions de pompage optique sont odifiées (28). On peut expliquer qualitativement l'allure de ces cour- es en faisant intervenir les phénomènes d'absorption sélective des

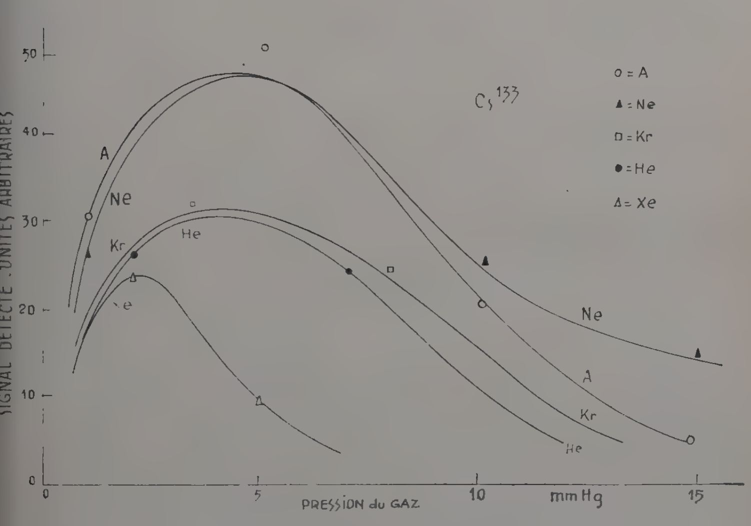


Fig. 21. — Intensité de la résonance $\Delta F = 1$, $m_F = 0 \rightarrow m_F = 0$ en fonction de la pression des gaz tampons.

diations, l'absorption de la lumière par le gaz, la dépolarisation de lumière par les chocs entre atomes de césium et les molécules du gaz mpon.

Déplacement de la fréquence hyperfine et largeur des raies de ésonance en fonction de la pression des gaz tampons. — **Déplace- ent de la fréquence hyperfine.** — Il n'y a pas encore de théorie quanti- tive de ces phénomènes qui ont été mis en évidence assez récemment (2)) (6). L'élargissement des raies dans le domaine hertzien a été signalé ıns le cas de l'ammoniac, l'eau et l'oxygène (25). Pour NH^3, aux pres- ons élevées, il y a un léger déplacement de la fréquence, vers les ısses fréquences, qui est expliqué par une perturbation de la fonction

d'onde quand l'énergie moyenne d'interaction entre les molécules e comparable à l'énergie d'inversion (1) (52). A faible pression, cepen dant, on n'a pas observé de déplacement de la fréquence des raie d'absorption, et cela est dû à la prédominance des collisions adiabatique dans le domaine des fréquences hertziennes. Par contre, on a signa un déplacement de la fréquence des raies d'absorption dans les spectre d'atomes alcalins par différents gaz étrangers (25). Par exemple, dan

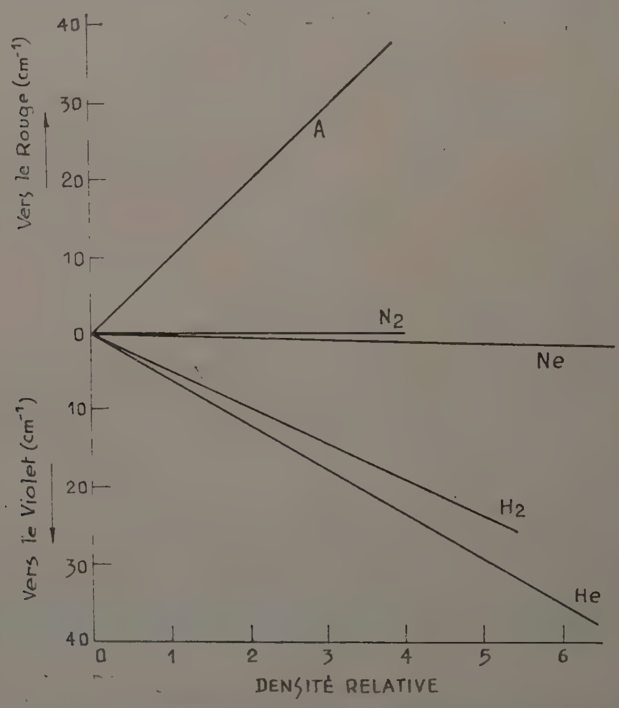


Fig. 22. — Déplacement de la fréquence pour les termes élevés des séries principales des atomes alcalins.

le cas des premiers termes des séries principales (raies de résonanc de K, Na, Rb ou Cs, l'argon ou l'azote produisent un déplacement ve les basses fréquences tandis que l'hélium, dans Cs ou Rb, produit u déplacement vers les hautes fréquences. Pour les termes élevés des séri principales de Na, Rb et Cs, les résultats sont résumés sur la figure 2 L'analogie entre ces courbes et celles de la figure 16 ou figure 20 e frappante, bien que l'ordre de grandeur des déplacements soit diff rent. Comme hypothèse de départ on pourrait peut-être relier le dépl ment observé dans le domaine hertzien aux déplacements des raies résonance dans le domaine optique (4).

Largeur des raies. — L'effet de la pression des gaz tampons sur la largeur es raies des transitions : $\Delta F = 1$, $\Delta m_F = \pm 1$,0 ou $\Delta F = 0$, $\Delta mF_F = \pm 1$ déjà été signalée dans le cas du sodium et du césium. Cependant par uite de la dépendance de la fréquence de ces transitions avec le champ agnétique, et de la difficulté de produire des champs très uniformes ans la région d'une grande cellule à gaz, la plupart des largeurs de aies mesurées dans ces expériences étaient attribuées aux effets d'inhoogénie du champ ; il était difficile d'estimer avec précision l'effet des az tampons.

En utilisant la transition $\Delta F = 1$, $m_F = 0 \rightarrow m_F = 0$, on peut élimier en grande partie les effets d'inhomogénie du champ. Nous avons vu u'avec cette transition on a obtenu des raies très fines et en résumé :

— Les raies ont une forme de Lorentz :
— pour Na^{23} à 120° C : $\Delta_L \approx$ 150 à 200 hertz ($Q \approx 12 . 10^6$),
— pour Rb^{87} à 29° C : $\Delta_L \approx$ 75 à 100 hertz (24) ($Q \approx 80 . 10^6$),
— pour Cs^{133} à 30° C : $\Delta_L \approx$ 100 à 125 hertz ($Q \approx 10^8$).
— Dans nos expériences, la largeur limite de la raie Δ_L n'a pas hangé d'une façon appréciable en faisant varier la pression du gaz ampon entre 1 mm et 15 mm Hg pour le césium, et n'a pas changé ussi notablement en changeant la nature du gaz tampon (He, A, N^2, le ou He — A, etc.) bien que le signal détecté change avec la nature lu gaz (cf. fig. 21). Il n'a pas été possible d'étudier des pressions nférieures à 1 mm Hg car le signal détecté était trop faible pour mesuer avec précision la largeur de la raie.
— Les mêmes résultats ont été obtenus quelle que soit la polarisation le la lumière excitatrice (circulaire, linéaire ou non polarisée), ou ncore en séparant les raies 8 521 Å et 8 943 Å dans le cas du césium.

Parmi les causes produisant un élargissement des raies de la transiion, la largeur naturelle et les chocs avec échange d'électrons de alence ne sont pas très importants, aux températures considérées dans es expériences, car la concentration des atomes alcalins est très faible $< 10^{10}$ atomes/cm^3). Avec le pompage optique, cependant, la largeur aturelle de la raie peut être déterminée principalement par l'intervalle le temps entre deux excitations optiques consécutives de l'atome alcain. Il reste donc à considérer comme facteurs d'élargissement des raies, rincipalement l'effet Döppler et les chocs (soit chocs entre atomes alcains et les parois de la cellule, soit chocs entre atomes alcalins et les nolécules du gaz tampon).

L'effet Döppler a été étudié déjà page 978 et la formule (4-6) montre ue la largeur de la raie est proportionnelle au libre parcours moyen, 'est-à-dire, inversement proportionnelle à la pression du gaz tampon, a largeur des raies mesurée étant au moins 2 à 3 fois la largeur de 'effet Döppler réduit, d'autres phénomènes de relaxation doivent ntrer en jeu.

L'effet des chocs. — 1) Chocs des atomes alcalins contre les parois de la cellule. En l'absence de gaz tampon, si nous supposons que la désorientation et l'interruption de la radiation par les parois de la cellule sont les seules causes de relaxation, alors, pour une cellule de 12 cm de diamètre dans le cas de Na^{23} à 120° C, ou pour une cellule de 4 cm de diamètre pour Cs^{133} à 30° C, le temps moyen τ entre les collisions d'un

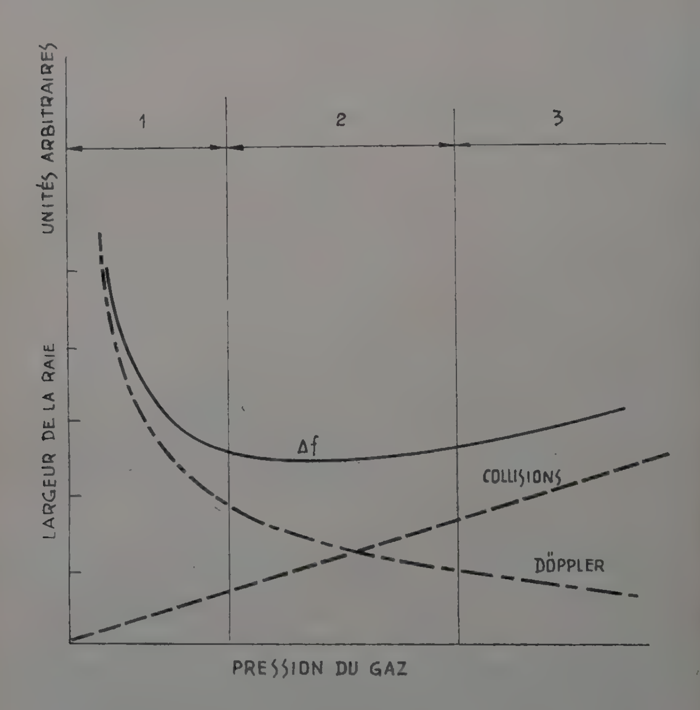


Fig. 23. — Largeur théorique de la raie de résonance sous l'effet combiné des collisions et de l'effet Döppler.

atome alcalin avec les parois de la cellule est de l'ordre de 10^{-4} seconde correspondant à une largeur de raie de 1 700 Hz. Le gaz tampon, en réduisant la vitesse de diffusion vers les parois, augmente la valeur de τ et en conséquence réduit la largeur de la raie. Avec les valeurs indiquées dans le tableau II, page 980, $\tau = 10^{-2}$ seconde pour Na^{23} et $\tau \approx 3 . 10^{-2}$ seconde pour Cs^{133}, quand on utilise le néon à une pression de 1 mm Hg. Cela correspond à des largeurs de raie de 16 à 5 hertz respectivement ; ces temps de relaxation sont trop longs pour expliquer

es largeurs des raies obtenues expérimentalement. Les parois de la cellule ne paraissent pas être le facteur principal de relaxation car nous vons observé que la largeur des raies ne varie pas beaucoup avec la ression du gaz, ou quand on change le diamètre de la cellule entre ,5 et 7,5 cm dans le cas de Cs^{133}.

2) Chocs des atomes alcalins avec les molécules du gaz tampon. Les ollisions des atomes alcalins avec les molécules du gaz tampon peuvent roduire un élargissement des raies aux pressions élevées. Cela a été éterminé expérimentalement avec le césium et des gaz tampons à des ressions entre 10 mm et 100 mm Hg (6). L'effet serait linéaire avec la ression. Par exemple, avec le néon à une pression de 10 mm Hg, la aie est de l'ordre de 40 hertz. Elle s'élargit jusqu'à 80 hertz quand la ression du néon atteint la valeur de 50 mm.

La combinaison de l'effet Döppler et des chocs entre atomes alcalins t molécules du gaz tampon peut conduire à une largeur des raies ariant différemment pour différents intervalles de pression (6) cf. fig. 23). Dans la région 1 par exemple, la largeur des raies diminue vec la pression (cela correspondrait aux observations faites à basse ression (9) (20) (26) (36). Dans la région 2, la largeur des raies serait ratiquement indépendante de la pression (comme dans nos expériences). Dans la région 3, la largeur des raies augmenterait lentement vec la pression (comme dans le cas de la référence (6)).

Conservation de la phase dans les chocs entre atomes alcalins et molécules u gaz tampon. — Avec le pompage optique, si nous supposons que la hase n'est pas perturbée dans les collisions entre les atomes alcalins et es molécules du gaz tampon, et pour des pressions élevées et des cellues de grand diamètre, un minimum de la largeur des raies sera déterminé par l'intervalle de temps entre deux excitations optiques successies de l'atome alcalin. Si cela est le cas dans nos expériences ce temps st de l'ordre de $\frac{1}{2\pi\Delta_L} \approx 1,6.10^{-3}$ seconde. Cependant nous n'avons as noté de réduction de la largeur des raies en diminuant l'intensité e la lumière, bien que ce phénomène ait été signalé par d'autres uteurs (28) (45).

En conclusion, dans nos expériences, il subsiste un certain doute our évaluer avec précision le mécanisme de relaxation qui est la cause rincipale de la largeur des raies. Ces mécanismes de relaxation ne ont d'ailleurs pas indépendants. Avec des raies aussi fines que celles ue nous avons obtenues il devient nécessaire, pour analyser les phénonènes, de faire les mesures avec une très grande précision, et un étaon de fréquence de haute précision devient un outil nécessaire.

CHAPITRE VI

Modèles préliminaires d' « horloges atomiques » utilisant des cellules à vapeur de sodium ou de césium

Dans les pages précédentes nous avons décrit en détail commen l'application de la méthode de la double résonance, pour la détectio des transitions hyperfines de haute fréquence dans la vapeur des métau alcalins à l'état fondamental, permettait d'obtenir les trois caractérist ques fondamentales nécessaires pour la réalisation d'un étalon de fré quence, à savoir : *la stabilité de la fréquence, la réduction max mum de la largeur de la raie et l'obtention d'un rapport signal/bru de la détection aussi élevé que possible.*

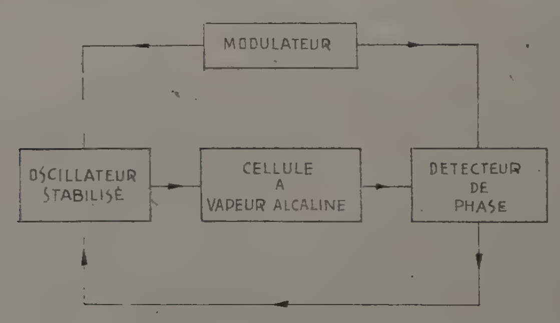


Fig. 24. — Principe de l'horloge atomique.

Nous avons donné les caractéristiques ainsi obtenues pour le cas de cellules à vapeur de sodium ou de césium. Nous allons maintenan décrire la réalisation d'un étalon de fréquence utilisant un oscillateur quartz asservi à la transition hyperfine détectée par la méthode de l double résonance

Le principe d'une telle « horloge atomique » est indiqué sur l figure 24. Afin d'obtenir un oscillateur à quartz asservi à la résonanc atomique, le signal de sortie du détecteur de phase, pour la trans tion $\Delta F = 1$, $m_F = 0 \rightarrow m_F = 0$ alimente un servomécanisme q contrôle la fréquence de l'oscillateur à quartz (tube à réactance c condensateur variable).

L'oscillateur à quartz est de haute qualité. La stabilité et la précisic du quartz sont telles que la fréquence de l'oscillateur reste toujours l'intérieur de la raie de résonance (dont la largeur est de 100 à 300 hert

selon le rapport signal/bruit de la détection). Cela nécessite une stabilité et une précision de l'ordre de $1/10^8$ pour le quartz. La fréquence de l'oscillateur à quartz est alors multipliée, et, dans la chaîne de multiplication, on introduit un faible pourcentage de modulation de phase afin d'obtenir à la sortie de l'amplificateur photoélectrique un signal de basse fréquence dont la phase et l'amplitude dépendent de l'écart entre la fréquence de l'oscillateur à quartz et la fréquence centrale de la transition. La figure 25 représente un schéma complet du système quand on utilise le pompage optique et la détection optique de la résonance haute fréquence dans une cellule à gaz. Plusieurs systèmes différents peuvent être envisagés pour résoudre ce même problème, et le choix d'un sys-

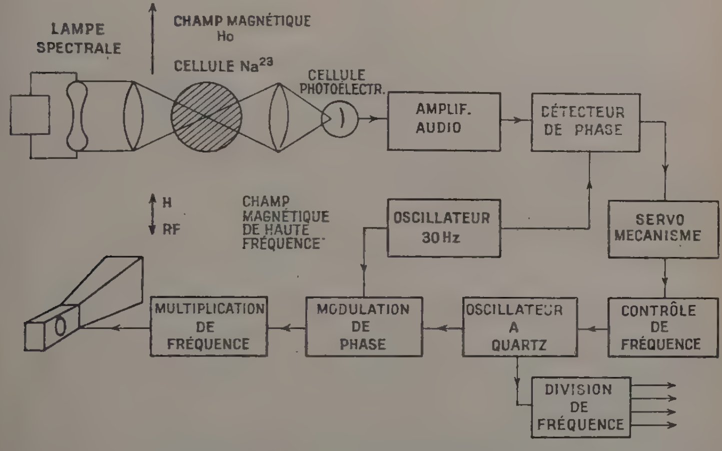


Fig. 25. — Horloge atomique utilisant une cellule à vapeur alcaline.

tème particulier dépend surtout de considérations pratiques. Les modèles d'essais que nous avons réalisés au laboratoire correspondent au schéma de la figure 25. Il est bien entendu que ce sont là des réalisations préliminaires et que les résultats présents sont encore assez éloignés.

« Horloge atomique au sodium 23 ». — Les résultats suivants ont été obtenus avec une cellule à vapeur de sodium remplie d'argon, à la pression 1 mm.

On ajustait la fréquence de l'oscillateur à quartz de manière à obtenir la fréquence centrale de la transition $\Delta F = 1$, $m_F = 0 \rightarrow m_F = 0$. On fermait ensuite la boucle du servomécanisme de manière à asservir la fréquence de l'oscillateur à celle de la transition. On faisait alors varier le champ magnétique dans la région de la cellule d'une quantité connue,

en faisant varier le courant continu dans les bobines d'Helmholtz. Ll servomécanisme corrigeait alors la fréquence de l'oscillateur à quart qui se fixait sur la fréquence de la transition atomique. Celle-ci ava varié suivant les formules de Breit-Rabi (cf. p. 978). La fréquence champ nul est alors calculée dans chaque cas par la formule (4-3). L tableau VII indique le résultat de ces expériences.

Tableau VII.

I mA	H Oe	ν Hz	ν_0 Hz
50	0,073	1 771 626 204	1 771 626 193
75	0,184	1 771 626 240	1 771 626 165
100	0,298	1 771 626 348	1 771 626 153
125	0,413	1 771 626 564	1 771 626 190
150	0,523	1 771 626 852	1 771 626 240

La valeur moyenne qui résulte de ces expériences est :

$$\nu_0 = 1\,771\,626\,190 \pm 40 \text{ Hz}.$$

On voit donc que le servomécanisme suit bien les variations de la fré- quence de la transition, et la précision du système est certainement beaucoup plus grande que ne l'indiquent les mesures, parce que nous ne disposions pas d'un étalon de fréquence de haute précision. Nous avons construit deux horloges atomiques au sodium et nous allons faire battre leur fréquence de façon à comparer leur stabilité et leur précision en fonction de plusieurs variables telles que température, intensité des sources, pression du gaz, etc.

« Horloge atomique au césium 133 ». – Nous avons conduit des expériences semblables avec des cellules à vapeur de césium. Par comparaison avec un étalon de fréquence de haute précision, nous avons pu mesurer une stabilité et une précision de l'ordre de ± 3 à $4/10^{10}$. Les essais ont indiqué la possibilité d'une précision plus grande avec un remplissage plus soigné des cellules (1). Nous ferons quelques remarques générales sur la stabilité et la précision de ces horloges atomiques :

— Il est toujours avantageux, et parfois nécessaire, d'avoir un oscillateur à quartz aussi stable que possible.

— On peut réduire d'autant plus la constante de temps du servo

(1) Note ajoutée à l'impression.

mécanisme que le rapport signal/bruit de la détection est élevé. On peut cependant utiliser une constante de temps plus longue pour le servomécanisme s'il n'y a pas de variations brusques de la fréquence de l'oscillateur à quartz. Cela permet alors d'utiliser des largeurs de raie plus fines, et par suite, d'accroître la précision de l'étalon de fréquence. Cela est d'autant plus vrai que la dérive dans le temps de l'oscillateur à quartz est faible, ce qui permet de réduire l'écart de correction des fréquences.

Les facteurs qui agissent principalement sur la précision de l'horloge atomique sont : le déplacement de la fréquence hyperfine dû à la pression des gaz tampons, les effets de température, les changements avec le temps.

Déplacement de la fréquence hyperfine. — Cet effet a été discuté en détail page 997, et pourrait être un inconvénient très sérieux pour un étalon de fréquence. Cependant il est possible d'obtenir un effet minimum en mélangeant d'une façon appropriée des gaz tampons produisant des effets de sens opposés. Par exemple, nous avons obtenu, tout au moins avec la précision limitée de nos mesures, des effets minima avec les mélanges suivants :

argon 75 p. 100 + néon 25 p. 100 (ce mélange a été confirmé par des mesures plus précises faites récemment au National Bureau of Standards (6));
argon 85 p. 100 + hélium 15 p. 100 ;
argon 70 p. 100 + azote 30 p. 100.

On peut exprimer, approximativement, les proportions du mélange optimum par les équations :

$$\frac{\delta_1}{\delta_2} = \frac{p_2}{p_1} \qquad \text{et} \qquad p_2 + p_1 = 1$$

où δ_1 et δ_2 sont les déplacements de la fréquence hyperfine par les gaz purs, et p_1 et p_2 les pressions partielles des gaz dans le mélange (cf. fig. 26, 27 et 28).

Il n'est pas impossible d'ailleurs que dans les expériences futures on n'utilise pas du tout les gaz tampons : les phénomènes de désorientation des parois peuvent être éliminés par des revêtements spéciaux de la paroi de la cellule, tels que les paraffines à longue chaîne (icosane $C^{20}H^{42}$) (64) et la méthode d'excitation multiple de Ramsey pourrait aussi, dans la cellule à vapeur alcaline, réduire dans une certaine mesure l'élargissement des raies dû à l'effet Döppler (64).

Effet de la température. — Dans des mesures faites récemment (6) par le National Bureau of Standards (Washington), on a décelé un faible déplacement de la fréquence hyperfine dans les cellules à vapeur de césium remplies de gaz tampons. Cet effet dû à la température est de même sens, pour les différents gaz, que le déplacement dû à la pres-

FREQUENCE
MHz
9192,640
9192,635
9192,632
9192,630
9192,625
9192,620
He
55 % He
45 % Xe
Xe
0
5
10
15
PRESSION
mm Hg

Fig. 26. — Déplacement de la fréquence hyperfine : mélange He + Xe.

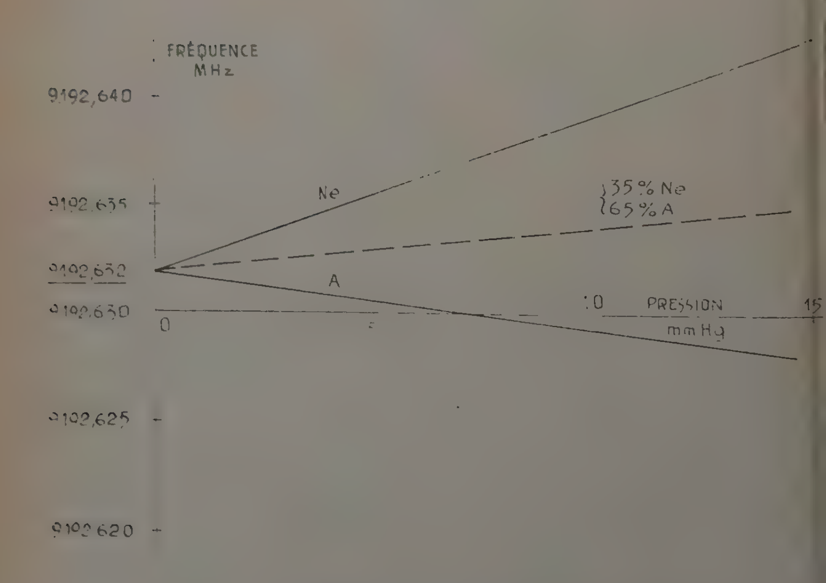


Fig. 27. — Déplacement de la fréquence hyperfine : mélange Ne + A.

sion. Par exemple, dans le cas de l'argon, le déplacement est de l'ordre de 5 hertz par degré C/cm, et pour le néon de l'ordre de 1 hertz/degré C/cm, à une pression entre 10 mm et 100 mm. Ici encore il n'est pas impossible de trouver un mélange de gaz tel que ces effets soient réduits à un minimum acceptable pour un étalon de fréquence de haute précision.

Changements avec le temps. — La réaction du césium sur le verre, à la température ordinaire, est assez lente pour ne pas être gênante. Dans le cas du sodium il ne semble pas qu'il y ait de brunissement appréciable du verre à la température de 120° C. L'adsorption possible du gaz par les parois de la cellule et le changement correspondant de la pression du gaz tampon n'auront pas d'effets très sérieux si on utilise le mélange de gaz donnant le minimum de déplacement de la fréquence. Il est d'ailleurs un peu trop tôt pour savoir si ces effets, ou même d'autres effets encore inconnus, présenteront des inconvénients sérieux dans l'utilisation des cellules à vapeur alcaline comme étalon de fréquence.

CHAPITRE VII

Comparaisons entre les horloges atomiques utilisant les cellules à vapeurs alcalines ou les jets atomiques.

La différence essentielle réside dans la substitution du tube à jet atomique par la cellule à vapeur alcaline. On peut se rendre compte de l'avantage de cette dernière méthode quand on compare la simplicité de la cellule à vapeur alcaline à la complexité du tube à jet atomique. Il y a, en outre, des limitations à la précision obtenue avec un jet atomique si on veut conserver des dimensions acceptables pour un appareil mobile. Par exemple la largeur de la raie dans un tel appareil est donnée par :

$$\Delta f = 0{,}65 \ \alpha / L$$

où α représente la vitesse la plus favorable des atomes dans le faisceau $\approx 2{,}5.10^4$ cm/seconde et L la distance entre les deux régions d'excitation. Si on veut que $\Delta f = 150$ hertz, on doit avoir :

$$L \approx 108 \text{ cm.}$$

La cellule à vapeur alcaline, par suite de ses dimensions réduites est aussi plus facile à blinder magnétiquement. En outre, le jet atomique est sensible aux variations d'accélération et dans un tube scellé, la

durée de vie du tube est limitée par la quantité de césium dont on dispose dans le four (1 000 à 2 000 heures au plus).

On voit donc qu'il y a un certain nombre d'avantages à utiliser une cellule à vapeur alcaline pour réaliser des étalons de fréquence de faibles dimensions. Le choix de l'atome alcalin le plus favorable n'est pas encore complètement décidé, mais il se peut que Rb^{87} soit le plus indiqué à la fois pour des raisons pratiques (en particulier une température de fonctionnement un peu plus élevée que le césium, et par suite plus facile à contrôler) et théoriques (pompage optique facilité par l'utilisation de Rb^{85}).

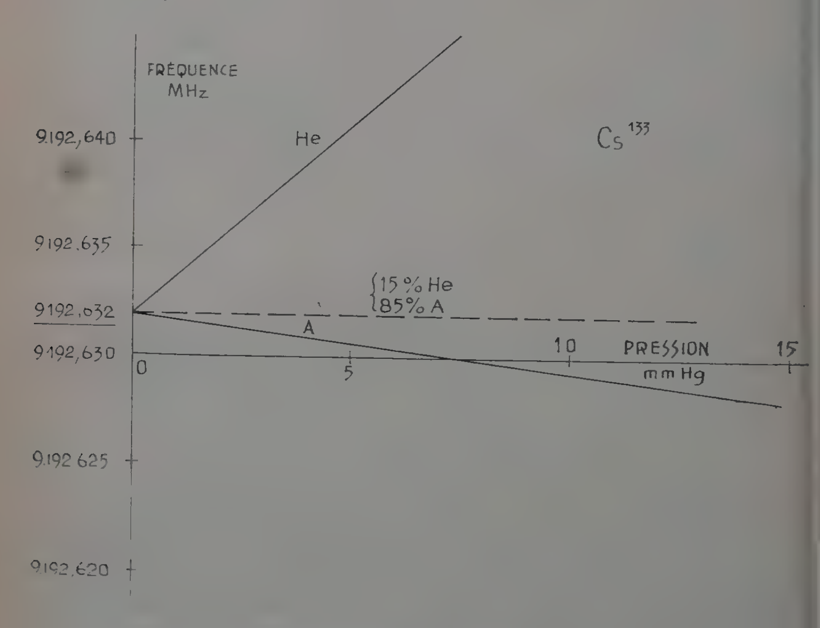


Fig. 28. — Déplacement de la fréquence hyperfine : mélange He + A.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Pour réaliser des étalons de fréquence de haute précision (de l'ordre de $1/10^9$ à $1/10^{10}$) compacts et mobiles, nous avons appliqué la méthode de la double résonance à la détection des transitions hyperfines : $\Delta F = 1$, $m_F = 0 \rightarrow m_F = 0$ dans la vapeur des métaux alcalins, dans une cellule à gaz.

Afin d'obtenir le maximum de précision et de stabilité, nous avons

étudié les moyens nécessaires pour stabiliser la fréquence hyperfine, réduire la largeur de la raie de résonance, et augmenter le rapport signal/bruit de la détection.

Au cours de cette étude nous avons été amenés à déterminer la fréquence hyperfine de Na^{23} avec une précision environ 10 fois plus grande que les valeurs précédemment publiées. Nous avons aussi mesuré la section efficace de chocs des atomes de sodium à une température élevée (220° C). Nous avons déterminé les déplacements de la fréquence hyperfine produits par la pression des gaz tampons, dans le cas de Na^{23} et de Cs^{133} et nous avons montré comment on pouvait réduire cet effet par un mélange approprié de gaz. Nous avons réduit la largeur de la raie de résonance par l'utilisation de gaz-tampons à pression élevée et par l'emploi d'une méthode optique nouvelle de pompage et de détection des résonances hyperfines de haute fréquence. La cellule à vapeur alcaline est équivalente à un circuit résonnant ayant un facteur de surtension de plus de 100 millions.

Nous avons aussi monté des horloges atomiques au sodium et au césium en asservissant un oscillateur à quartz stable à la fréquence centrale des transitions hyperfines. Une précision et une stabilité de l'ordre de ± 3 à $4/10^{10}$ ont pu être mesurées. Les résultats décrits reposent sur l'emploi d'appareils de laboratoire et pourront être améliorés par des fabrications industrielles plus soignées.

Ces horloges atomiques pourront avoir des applications à la navigation à longue distance, et leur forme compacte permettrait de les placer dans des satellites pour la mesure des effets de gravitation (déplacement vers le rouge) et la vérification des théories de la Relativité.

BIBLIOGRAPHIE

(1) P. W. Anderson. — *Phys. Rev.*, **76**, 1450 L.
(2) M. Arditi et T. R. Carver. — *Phys. Rev.*, 1958, **109**, 1012.
(3) M. Arditi. — *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1958, **3**, 185.
(4) M. Arditi. — *J. Phys. Rad.*, 1958, **19**, 873.
(5) J.-P. Barrat, J. Brossel et A. Kastler. — *C. R.*, 1954, **239**, 1196.
(6) E. C. Beaty et P. L. Bender. — *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1958, série II, **3**, 185.
(7) E. C. Beaty et P. L. Bender. — *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1958, **3**, 185.
(8) W. E. Bell et A. L. Bloom. — *Phys. Rev.*, 1957, **107**, 1559; 1958, **109**, 219.
(9) P. Bender. — *Thèse*, Princeton University, 1956.
(11) R. Beringer et J. G. Castle. — *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 581.
(12) F. Bitter. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 833.
(13) A. Blandin et P. Barrat. — *C. R.*, 1956, **243**, 2041.
(14) J. Bonanomi, J. Hermann, J. de Prins et P. Kartaschoff. — *Rev. Sci. Inst.*, 1957, **28**, 879.

(15) J. Brossel. — *Ann. Phys.*, 1952, **7**, 622.
(16) J. Brossel et F. Bitter. — *Phys. Rev.*, 1952, **86**, 311.
(17) J. Brossel, B. Cagnac et A. Kastler. — *C. R.*, 1953, **237**, 984; *J. Phys. Rad.*, 1954, **15**, 6.
(18) J. Brossel et A. Kastler. — *C. R.*, 1949, **229**, 1213.
(19) J. Brossel et J. Margerie. — *C. R.*, 1956, **241**, 373.
(20) J. Brossel, J. Margerie et A. Kastler. — *C. R.*, 1955, **241**, 865.
(21) J. Brossel, J. Margerie et J. M. Winter. — *C. R.*, 1956, **241**, 556.
(22) T. R. Carver. — *Sous presse.*
(23) T. R. Carver. — Princeton University.
(24) T. R. Carver. — Communication privée.
(25) S. Ch'en et M. Takeo. — *Rev. Mod. Phys.*, 1957, **29**, 51.
(26) C Cohen et Tannoudji. — *C. R.*, 1957, **244**, 1027.
(27) H. F. Dehmelt. — *Phys. Rev.*, 1957, **105**, 1487.
(28) H. G. Dehmelt. — *Phys. Rev.*, 1957, **105**, 1924.
(29) F. Diamand, J. M. Legendre et T. Skalinski. — *C. R.*, 1958, **246**, 90.
(30) R. H. Dicke. — *Phys. Rev.*, 1953, **89**, 472.
(31) R. H. Dicke. — *Phys. Rev.*, 1954, **93**, 99.
(32) R. H. Dicke. — *Rev. Sci. Instr.*, 1946, **17**, 268.
(33) L. Essen et J. V. L. Parry. — *Nature*, 1955, **176**, 280.
(34) W. Franzen et A. G. Emslie. — *Phys. Rev.*, 1957, **108**, 1453.
(35) J. P. Gordon, H. J. Zeiger et C. H. Townes. — *Phys. Rev.*, 1955, **99**, 1264.
(36) F. Hartmann. — *Thèse Paris*, 1957.
(37) R. D. Haun et J. R. Zaccharias. — *Phys. Rev.*, 1957, **107**, 107.
(38) W. B. Hawkins. — *Thèse*, Princeton University, 1954.
(39) W. B. Hawkins et R. H. Dicke. — *Phys. Rev.*, 1953, **91**, 1008.
(40) W. B. Hawkins. — *Phys. Rev.*, 1955, **98**, 478.
(41) R. Karplus. — *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 1027.
(42) A. Kastler. — *Journ. Phys. Radium*, 1950, **11**, 255; *Physica*, 1951, **17**, 191.
(43) A. Kastler. — *Journ. Opt. Soc. Amer.*, 1957, **47**, 460.
(44) A. Kastler. — *Nuovo Cimento*, 1957, **6**, n° 3, 1148.
(45) A. Kastler et coll. — *C. R.*, 1957, **244**, 1027.
(46) P. Kusch et H. Taub. — *Phys. Rev.*, 15 mars 1949, **81**.
(47) P. Kusch et R. A. Logan. — *Phys. Rev.*, 15 janvier 1951, **81**.
(48) W. E. Lamb et T. H. Maiman. — *Phys. Rev.*, 1957, **105**, 574.
(49) F. D. Lewis. — *P. I. R. E.*, 1957, **43**, 1046.
(50) H. L. Lyons. — N. B. S. *Rech. News Bull.*, 1949, **33**, 17.
(51) Margerie, Brossel et Kastler. — *C. R.*, 1955, **241**, 474.
(52) H. Margueneau. — *Phys. Rev.*, **76**, 121, 585 A.
(53) O. E. Meyer. — *Kinetic theory of Gases*, 259.
(54) S. Millman et P. Kusch. — *Phys. Rev.*, 1er septembre 1940, **58**, 532.
(55) A. G. Mitchell et A. W. Zemansky. — *Resonance Radiation and excited Atoms*, 1934.
(56) T. Z. Ny et S. Y. Ch'en. — *Phys. Rev.*, 1937, **51**, 567; 1938, **54**, 1045.
(57) Peter et Strandberg. — *P. I. R. E.*, 1955, **43**, 869; 1956, **44**, 696.
(58) P. Pringsheim. — *Fluorescence and Phosphorescence*, 1949.
(59) M. H. L. Pryce. — *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 136.

(60) I. I. RABI, S. MILLMAN, P. KUSCH et J. R. ZACHARIAS. — *Phys. Rev.*, 1939, **55**, 526.
(61) N. F. RAMSEY. — *Molecular Beams*, 1956.
(62) J. RICHARDSON. — *J. Appl. Phys.*, 1958, **28**, 137.
(63) A. ROBERTS, Y. BEER et A. G. HILLS. — *Phys. Rev.*, 1946, **70**, 112.
(64) H. G. ROBINSON, E. S. ENSBERG et H. G. DEHMELT. — *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1958, II, **3**, 9.
(65) R. H. ROMER et R. H. DICKE. — *Phys. Rev.*, 1955, **99**, 532.
(66) K. SHIMODA et T. NISHIKAWA. — *J. Phys. Soc. Japan*, 1951, **16**.
(67) T. SKALINSKI. — *C. R.*, 1957, **245**, 1908.
(68) I. TAKAHASI, OGOWA, YAMANO, HIRAI et TAKEYAMA. — *Rev. Sci. Inst.*, 1956, **27**, 739.
(69) C. H. TOWNES. — *Nuovo Cimento*, 1957, **1**, 227.
(70) C. H. TOWNES. — *J. Appl. Phys.*, 1951, **22**, 1365.
(71) C. H. TOWNES et A. L. SHAWLOW. — *Microwave Spectroscopy*, 1955.
(72) J. WINTER. — *C. R.*, 1955, **241**, 600.
(73) J. WINTER et P. BARRAT. — *C. R.*, 1956, **243**, 2041.
(74) J. P. WITTKE et R. H. DICKE. — *Phys. Rev.*, 1954, **96**, 530; 1956, **103**, 626.
(75) J. P. WITTKE. — *Thèse*, Princeton University, 1955.
(76) T. R. ZACHARIAS et J. G. YATES. — *M. I. T. Prog. Rep.*, 1954, **8**, 30.

Imprimé avec les *Annales de Physique*. *Le Gérant* : G. MASSON.

DÉPÔT LÉGAL : 1960, 3e TRIMESTRE, No D'ORDRE 3380, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, No 4125. — 7-1960.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE PHOTOGRAPHIQUE ET MÉTHODOLOGIQUE DES DIMENSIONS TRANSVERSALES DE TRACES D'IONS DANS LES ÉMULSIONS IONOGRAPHIQUES

APPLICATION A LEUR DISCRIMINATION (1)

Par Christiane GÉGAUFF

INTRODUCTION

L'émulsion ionographique constitue un outil de travail très intéressant pour le physicien nucléaire.

Contrairement aux autres techniques (chambres de Wilson, chambres à bulles), elle permet d'enregistrer de façon continue les événements produits au sein de l'émulsion par les particules. La seule limite à ce pouvoir intégrateur est le phénomène d'effacement spontané des traces (fading). Grâce à son pouvoir d'arrêt élevé, des traces de particules très rapides telles qu'elles se présentent dans les réactions à hautes énergies peuvent être enregistrées dans leur totalité dans des volumes d'émulsions très maniables. Mais ces avantages sont compensés par la très grande complexité de l'émulsion qui rend son emploi assez délicat. C'est là qu'intervient l'intérêt de l'étude systématique des problèmes photographiques et méthodologiques posés par les diverses applications de l'émulsion ionographique. Cette étude systématique a été très souvent négligée par les utilisateurs pressés de se tourner vers des applications plus spectaculaires.

Il en a été ainsi pour l'étude des dimensions transversales des traces des particules chargées, qui posent un certain nombre de problèmes théoriques et pratiques que nous avons cherché à résoudre dans ce travail.

L'attention des chercheurs s'était porté, tout d'abord, sur la structure longitudinale des traces (mesures de parcours ou de granularité).

(1) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences Physiques.

Ce n'est que lors de la découverte des primaires lourds dans le rayonnement cosmique par Freier, en 1948, que l'on a commencé à s'intéresser aux mesures transversales des traces, et ceci surtout pour les traces d'ions lourds qui présentaient un amincissement en fin de parcours, paramètre qui pouvait être intéressant pour leur identification. Cette identification est importante pour les réactions à très haute énergie qui produisent des ions lourds. Mais, à part quelques mesures fragmentaires, aucune étude systématique des dimensions transversales n'avait été entreprise.

Le Laboratoire de Physique Corpusculaire étant un des rares à étudier à la fois les processus purement photographiques et leurs applications nucléaires, tant aux basses qu'aux hautes énergies, c'est dans cette double perspective que j'ai abordé ce travail sur les dimensions transversales des ions.

Il se posait d'abord un problème méthodologique relatif aux procédés de mesures. Nous l'examinerons dans un premier chapitre de ce travail.

L'étude des traces du point de vue de la photographie corpusculaire présente un intérêt théorique (image latente, sensibilité des grains). Nous l'avons entreprise dans le deuxième chapitre, en nous basant sur les idées de P. Cüer sur la relation entre la répartition de l'image latente dans les grains de Br Ag et l'énergie dépensée par les différentes radiations, et en portant toute notre attention sur le développement.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude théorique de la structure des traces, basée sur la répartition spatiale des rayons δ de toute énergie. Elle nous a amenée à établir une relation semi-théorique parcours-énergie pour les électrons de faible énergie en vue d'évaluer leur contribution à l'épaisseur des traces et à utiliser un modèle de répartition des grains en réseau pour déterminer l'efficacité de ces électrons.

Le quatrième chapitre est réservé aux applications pratiques des trois chapitres précédents et concerne les possibilités de discrimination par la mesure transversale pour les différentes émulsions, ainsi que l'utilisation des émulsions à faible sensibilité pour l'enregistrement des ions lourds.

CHAPITRE PREMIER

Méthodes de mesure.

I. **Description des méthodes.** — Dans ce chapitre nous examinerons les quatre méthodes de mesure d'épaisseur des traces qui ont été le plus fréquemment employées par les auteurs et que nous avons nous-même utilisées au cours de notre travail.

Ces méthodes utilisent :

1) le micromètre à fil ;

2) le micromètre à lames à faces parallèles, commercialisé sous le nom de poohstrolino ;

3) la photométrie ;

4) la microphotographie.

Ces quatre méthodes sont basées sur l'observation des traces au microscope à l'aide d'objectifs à fort grossissement et à grande ouverture numérique. Les conditions d'obtention de l'image sont comparables ; ce n'est que le procédé de mesure de cette image qui diffère.

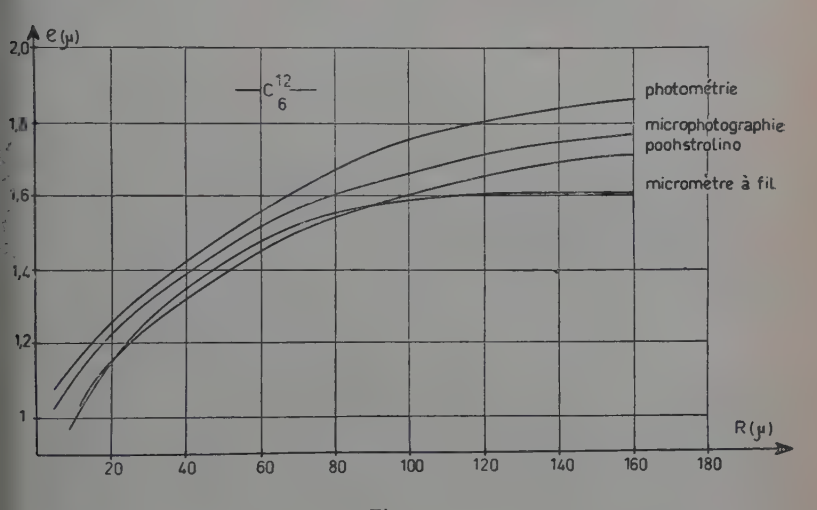


Fig. 1.

1. **Le micromètre à fil.** — La mesure des épaisseurs à l'aide du micromètre à fil est le procédé le plus simple. Il a été employé par de nombreux auteurs depuis la découverte des ions lourds dans le rayonnement cosmique. Citons Nakagawa (49) qui a essayé d'identifier les particules lourdes éjectées par des noyaux de brome ou d'argent dans des émulsions Ilford G 5 bombardées par des protons de 6 BeV, en mesurant leur épaisseur par tronçons de 6 μ à l'aide du micromètre à fil.

Nous avons nous-même effectué une série de mesures sur des ions C_6 enregistrés dans une émulsion G 5. D'après ces mesures, l'épaisseur moyenne augmente avec le parcours résiduel, R, jusqu'à $R = 80$ μ, puis reste constante lorsque R continue à croître. Les courbes (fig. 1) représentent l'épaisseur moyenne du C_6, mesurée à l'aide des quatre méthodes énumérées précédemment, en fonction du parcours résiduel dans une émulsion G 5.

Les trois autres méthodes ont décelé une augmentation de l'épais-seur en fonction de R qui se prolonge bien au-delà de 80 μ. Cette diffé-rence d'allure des courbes s'explique si l'on examine la manière de procéder avec le micromètre à fil. La coïncidence entre le fil et le bord de la trace, facile à réaliser pour des traces dont les bords sont réguliers devient beaucoup plus difficile à réaliser pour des traces à bords échan-crés, comme celles des ions lourds. Il faut alors choisir un critère de coïncidence entre la trace et le fil. Ce critère est essentiellement subjec-tif et introduit un nivellement dans la mesure. De ce fait, de faibles variations d'épaisseur telles qu'elles se présentent pour les ions lourds à partir d'un certain parcours résiduel, deviennent difficiles à déceler.
On est obligé de rejeter cette méthode en dépit de sa simplicité, si l'on veut faire une étude détaillée de la structure des traces à cause de ce nivellement qui apparaît lorsque les variations d'épaisseur deviennent faibles.

2. **Le micromètre à lames à faces parallèles ou poohstrolino.** — Le poohstrolino ([1]) est un micromètre oculaire du type Clausen. Il a été mis au point par la maison Koristka. Une lame à faces parallèles pouvant tourner autour d'un axe perpendiculaire à l'axe optique permet de déplacer l'image par rapport à un repère fixe dans l'ocu-laire. Cette lame, dite d'observation, est solidaire d'une deuxième lame dite de mesure, placée dans un microscope auxiliaire dont l'objet est un micromètre à divisions égales. L'angle de rotation des deux lames est le même pour les deux circuits optiques. Le déplacement de l'image est donné par la formule classique :

$$\Delta = e \frac{\sin(i_1 - i_2)}{\cos i_2} .$$

Cette loi n'est pas linéaire et limite l'emploi du poohstrolino aux petits angles. Le déplacement Δ étant proportionnel à l'épaisseur de la lame, l'emploi d'une lame de mesure d'épaisseur supérieure à la lame d'observation augmente la sensibilité de l'appareil.
L'intérêt de ce micromètre réside, d'une part, dans le fait que l'image se déplace par rapport au repère et non le repère par rapport à l'image comme dans les micromètres courants, et, d'autre part, dans le fait que ce repère n'est pas constitué par un fil qu'il faut aligner sur le bord de la trace mais par un trait perpendiculaire à la trace. On réalise ainsi un véritable pointé bien localisé en un endroit déterminé de la trace.
L'utilisation du microscope auxiliaire rend la mesure fatigante à cause du déplacement de l'œil, nécessaire pour lire la position du micromètre après chaque pointé. La perte de temps est considérable

([1]) Alvial (2) l'a utilisé pour la mesure de protons et de mésons π.

Nous avons pensé qu'un enregistrement automatique des mesures permettrait un gain de temps appréciable sans perte de précision (fig. 2). Le déplacement Δ est transformé en différence de potentiel à l'aide d'un potentiomètre linéaire fixé sur l'axe de rotation des lames. La différence de potentiel entre un point fixe de ce potentiomètre et son curseur est envoyée à un enregistreur à travers des résistances choisies pour ajuster l'impédance d'entrée. La déviation de l'aiguille

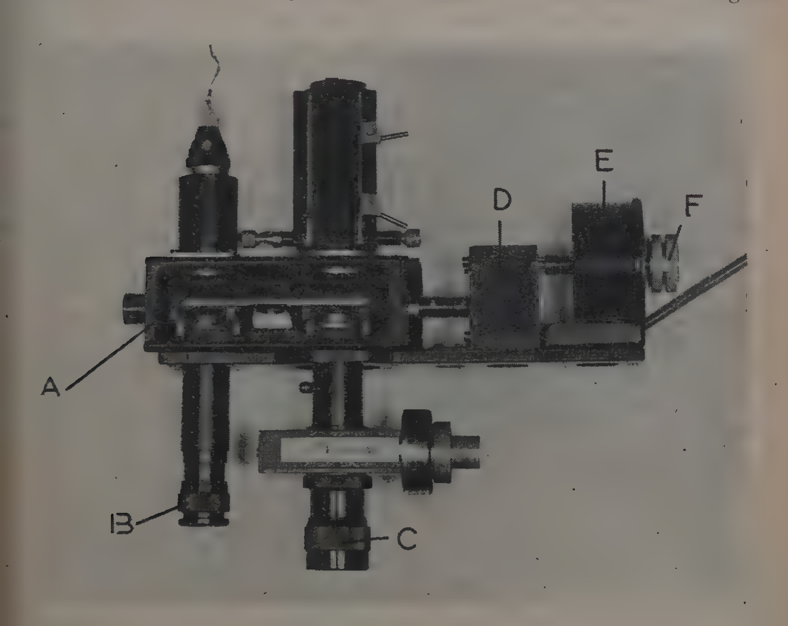


Fig. 2. — Le poohstrolino.

A) lame d'observation et lame de mesure ;
B) microscope pour la lecture des mesures ;
C) oculaire avec repère fixe ;
D) boîte de démultiplication mécanique ;
E) potentiomètre linéaire ;
F) bouton commandant la rotation des lames.

de l'enregistreur est alors proportionnelle à l'angle de rotation des lames. Pour qu'il y ait proportionnalité il faut que la tension appliquée au potentiomètre soit stabilisée et que le potentiomètre soit linéaire dans tout le domaine utilisé. L'aiguille de l'enregistreur ne doit pas avoir d'inertie et suivre instantanément le déplacement du curseur. Nous avons choisi le Sensigraph de Sefram, parce qu'il satisfait à cette condition. L'enregistreur est muni d'une pédale qui permet de commander le déroulement du papier.

L'angle de rotation utile de la lame étant faible, une boîte de démul-tiplication placée entre la lame et le potentiomètre permet d'utiliser tout le potentiomètre. Nous avons réalisé ainsi une démultiplication mécanique comparable à la démultiplication optique entre la lame de mesure et la lame d'observation, ce qui tend à augmenter la sensibilité.

L'étalonnage du poohstrolino se fait en deux étapes. Les échelles objectives graduées au 1/100 de millimètre dont nous disposions, sont inaptes à un étalonnage direct à cause du trop grand angle de rotation que représentent ces 10 μ pour les lames minces. Il a donc fallu procéder à un étalonnage en deux étapes, et passer par un objet de dimensions analogues à celles de nos traces. L'utilisation de cet intermédiaire augmente l'erreur d'étalonnage qui atteint la valeur de 5 p. 100.

Il convient d'examiner les facteurs qui influencent la mesure et de chiffrer leur importance :

a) L'appréciation des coïncidences peut varier avec l'observateur. Les différences d'un observateur à l'autre n'excèdent pas 2 à 3 p. 100 d'après notre expérience. Afin d'éliminer ce facteur, toutes les mesures ont été effectuées par le même observateur.

b) L'épaisseur mesurée d'une trace décroît lorsque l'intensité lumineuse croît jusqu'à une certaine valeur de l'intensité au-delà de laquelle l'épaisseur mesurée reste constante. Cette variation atteint au maximum 6 p. 100. Nos mesures ont été effectuées à intensité lumineuse contrôlée au-delà de la zone de décroissance.

Au cours de notre travail, nous avons utilisé le poohstrolino pour les mesures d'épaisseur de traces courtes, en particulier de traces du polonium. Ces traces ont 20 à 22 μ de longueur. L'épaisseur de chaque trace est calculée à partir de la moyenne de 20 à 25 pointés effectués à 0,8 μ d'intervalle. Cet intervalle de 0,8 μ a été choisi après une étude de l'influence de la taille de l'intervalle sur la reproductibilité des mesures. Il représente l'intervalle le plus grand, pour lequel l'erreur sur la valeur moyenne n'excède pas 1 p. 100, lorsque l'on répète la mesure. Cette méthode n'est valable que pour les traces courtes pour lesquelles nous n'avons pas décelé de variations d'épaisseur en fonction du parcours résiduel. Elle doit être modifiée pour les traces pour lesquelles l'épaisseur est fonction du parcours résiduel. Pour ces traces, nous avons effectué des séries de 10 pointés espacés de 0,4 μ, la moyenne de ces 10 mesures représentant l'épaisseur moyenne de la trace par tronçon de 4 μ. Nous avons procédé tronçon par tronçon d'un bout de la trace à l'autre.

Ce micromètre donne une définition satisfaisante de l'épaisseur comparable à celle donnée par la photométrie et par la microphotographie (fig. 1). Mais pour les traces longues (> 50 μ) le nombre de mesures nécessaires pour une bonne information rend la méthode laborieuse.

3. **La photométrie.** — La photométrie est utilisée par de nombreux hercheurs, non seulement pour la mesure des dimensions transversales les traces, mais aussi pour des mesures de granulation. Les dispositifs employés sont très nombreux. Nous n'en citerons que quelquesuns : Van Rossum (61) et Morellet (47) ont déterminé des masses de particules à partir de mesures de densité photométrique. Demers et Mathieu (45) ont étudié la perte d'énergie le long des trajectoires de fission, à l'aide de mesures photométriques. Von Friesen et Kristiansson (64) ainsi que Waldeskog (65) ont mesuré la surface de traces d'ions lourds par photométrie.

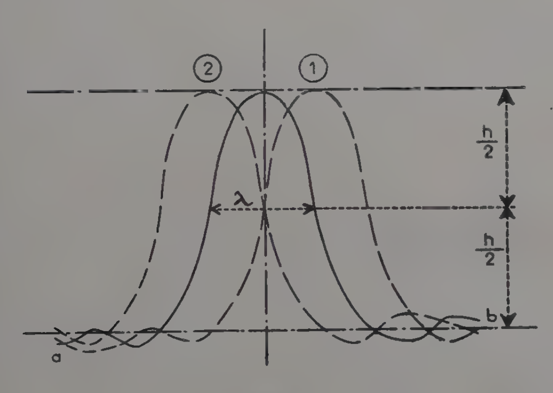


Fig. 3.

Nous avons utilisé le dispositif de Della Corte (21). Il se compose d'un microscope Koristka M S 2 sur lequel sont montés, à la place l'oculaire, une lentille divergente et un miroir oscillant qui envoie l'image de la trace sur une fente située dans le plan de l'image et derrière laquelle se trouve un photomultiplicateur relié aux plaques verticales d'un oscillographe cathodique. Le balayage de l'oscillographe est synchronisé avec le balayage du miroir. Celui-ci est réalisé de la façon suivante : le miroir est solidaire d'une bobine portée par une suspension bifilaire qui se trouve entre les branches d'un aimant. Lorsqu'un courant sinusoïdal parcourt la bobine, le miroir oscille autour d'un axe perpendiculaire à l'axe optique et l'image balaye le plan de la fente. Lorsque l'oscillation du miroir et le balayage de l'oscillographe sont en phase, le profil de la trace apparaît sur l'écran (fig. 3).

En augmentant l'ampleur des oscillations, on peut s'arranger de telle façon que la trace soit complètement en dehors de la fente aux points *a* et *b*. Le profil en ces points ne dépend plus que des grains de voile. La parallèle à la ligne obtenue en absence de signal, située à égale distance de *a* et *b*, est la ligne de fond. C'est par rapport à elle

que l'on détermine la mi-hauteur du profil pour la mesure de l'épaisseur.

La longueur et l'épaisseur équivalente de la fente sur le plan objet ont été de 12,7 μ et 0,2 μ pendant nos mesures. La fente peut être déplacée perpendiculairement à la trace par une vis micrométrique, ce qui permet de faire coïncider chaque bord du profil à mi-hauteur avec un repère fixe sur l'écran. Ce déplacement, divisé par le grossissement optique, correspond à l'épaisseur moyenne de la trace pour un segment de 12,7 μ de long. L'erreur sur la mesure atteint 2 à 3 p. 100.

Dans cette méthode, la définition de l'épaisseur est plus géométrique que photométrique. C'est ce qui la rend indépendante de l'éclairage contrairement aux méthodes classiques de photométrie. Il a été vérifié expérimentalement que la position en profondeur de la trace dans l'émulsion et de petites variations d'intensité sont sans influence sur l'épaisseur. Toutes les mesures sont effectuées à forte intensité au-delà de la zone de décroissance de l'épaisseur en fonction de la lumière, signalée pour le poohstrolino.

La grande rapidité de travail (~ 500 μ de traces en 1 heure par sections de 12,7 μ) est un des avantages majeurs de cette méthode. Mais, lorsque les plaques contiennent un voile important, la ligne de fond monte considérablement, le pic est moins bien défini, ce qui revient à dire que le photomètre ne discrimine plus entre la trace elle-même et les grains de voile très voisins ; il en résulte une augmentation artificielle de l'épaisseur. L'emploi du photomètre n'est pas recommandable pour des plaques contenant beaucoup de voile.

4. **La microphotographie.** — La méthode à l'aide de laquelle nous avons fait la plus grande partie de nos mesures sur les ions lourds est la microphotographie. Nous disposons d'un microscope Leitz, type Panphot, équipé avec un objectif à immersion 100 × et un oculaire spécial, donnant un grossissement total de 500 × sur le film.

Au début de ce travail (17), nous opérions de la manière suivante : les traces étaient microphotographiées ; le négatif était ensuite agrandi et tiré sur papier. A l'aide de ces clichés, on réalisait une mosaïque de la trace, qui était calquée. Ce calque était lui-même agrandi par projection et dessiné sur papier bristol. La trace dessinée était ensuite découpée et sectionnée en fragments équivalents à 5 μ. Par pesée, on déterminait la surface, et partant de là, l'épaisseur des fragments. On atteignait ainsi un grossissement final de 16 000 ×. Cette méthode était laborieuse et introduisait des risques d'erreur à cause du passage par plusieurs étapes intermédiaires. Nous l'avons considérablement simplifiée.

L'enfoncement des traces que nous avons mesurées, est au maximum de 10 p. 100. Pour que la microphotographie de la trace soit nette avec l'optique employée il faut 15 à 20 clichés pour une trace

e 100 à 150 μ. Afin de ne pas avoir à passer par un tirage sur papier our réaliser la mosaïque, nous avons utilisé un oculaire spécial pour la iicrophotographie. Cet oculaire a été construit dans notre laboatoire selon des indications communiquées par G. Vanderhaegue. l comporte une fente dont les deux bords sont mobiles. Elle permet de e photographier que la portion de la trace qui est au point et de éunir sur un même cliché une succession de segments de traces parfaiement nets. Nous réalisons en quelque sorte la mosaïque sur le film, ès la prise de vue, en supprimant les sources d'erreur, dues au tirage ur papier, introduites par les qualités photographiques du papier ii-même, par l'exposition et par le développement. Le négatif ainsi btenu est projeté et dessiné avec un grossissement total de 10 000 ×. a surface de segments équivalents à 5 μ de trace réelle est mesurée l'aide d'un planimètre de haute précision « Coradi ». On évite le découage et la pesée, ce qui représente un gain de temps appréciable et n accroissement de la précision.

En résumé, la mesure se fait en trois étapes :

— Microphotographie.
— Agrandissement du négatif par projection et dessin.
— Enfin, mesure de surface à l'aide du planimètre.

Il est indispensable d'opérer soigneusement et dans des conditions igoureusement contrôlées. Pour la microphotographie il faut employer même type de film et le même processus de développement (révéateur, durée et température). Nous avons choisi le film Kodak Panaomic X à grains fins.

La lampe du microscope est alimentée par accumulateurs pour éviэr des fluctuations d'intensité. Le flux lumineux est contrôlé à l'aide 'une cellule photoélectrique et ramené à la même valeur pour toutes s mesures.

Nous avons effectué une série d'essais pour évaluer l'influence des onditions d'éclairement sur la mesure de l'épaisseur de la trace au ours de la prise de vue. L'objet photographié, en l'occurrence la trace, st opaque et se détache sur un fond plus ou moins lumineux. Sur le égatif, on observe un certain contraste entre l'image de la trace et elle de l'environnement. Il est bien connu en photographie que la etteté de la ligne de séparation entre les deux images est fonction de contraste par suite de certains effets photographiques. On peut révoir un empiétement des régions de forte densité sur la région on exposée, d'où un amincissement apparent des traces. Il conveait d'établir la relation entre la densité photographique des clichés l'épaisseur moyenne d'un segment de trace. Nous avons opéré uccessivement à intensité constante et temps de pose variable (celui-ci assant de 6 à 30 secondes), puis à temps de pose constant (18 secondes) intensité lumineuse variable pour obtenir une gamme de densité

allant de 0,2 à 1,4. Les points obtenus se situent sur une mêm courbe (fig. 4). Le domaine de lumination étudié correspond à u domaine intéressant en pratique, c'est-à-dire : temps de pose suf samment long pour minimiser l'erreur relative sur le temps de pose, valeurs d'intensité lumineuse compatible avec le matériel utili et l'opacité des plaques.

En pratique, nous nous sommes placée à une densité 1,1, correspo dant à la partie de la courbe dont la pente est plus faible. Les variations en densité d'un cliché l'autre étaient de ± 0,05, ce qui entraîne une vari tion de l'épaisseur de l'ordre de 1 à 2 p. 100.

L'incertitude due au dessin a été évaluée en rép tant plusieurs fois le dessin du même segment. Ell atteint 1 à 2 p. 100.

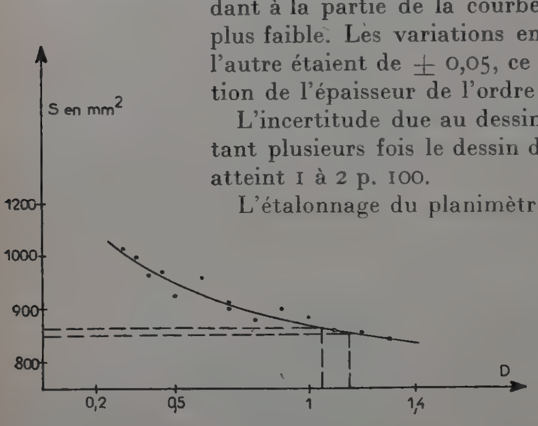


Fig. 4.

L'étalonnage du planimètre est effectué à mieu que 1 p. 1 000 pr et les mesures de su face sont reprodu tibles à 1 p. 10 près.

L'incertitude t tale introduite pa cette méthode es de l'ordre de 4 5 p. 100.

En conclusion, c'est une méthode un peu lente, mais parfaitemen contrôlable, donnant pour chaque étape, un document que l'on peu réexaminer à loisir. La précision est bonne à condition d'opérer so gneusement.

II. **Comparaison des résultats obtenus à l'aide de ces quatr méthodes.** — Il était intéressant de comparer les résultats obtenu à partir des quatre méthodes décrites dans ce chapitre, pour la mesu de la variation de l'épaisseur des traces d'un même type d'ion da une même émulsion. Les résultats sont représentés sur la figure 1.

Chaque courbe représente l'épaisseur moyenne, calculée à part de 20 traces, en fonction du parcours résiduel. Il s'agit de traces de de 120 MeV enregistrées dans une émulsion G 5. Le parcours tot des ions C_6 est de 180 μ aux fluctuations statistiques près. Nous avo négligé les derniers 15 μ qui se trouvent à la surface de l'émulsio

On notera que les courbes relatives au poohstrolino, à la micr photographie et à la photométrie sont sensiblement parallèles. L valeurs les plus faibles sont obtenues à l'aide du poohstrolino, qui e une méthode de pointé.

Les valeurs obtenues par microphotographie sont très légèreme

supérieures, ce qui peut provenir d'une moins bonne définition du bord de la trace. La différence est en chaque point de 0,05 μ.

La courbe relative à la photométrie est presque confondue avec celle de la microphotographie pour la partie mince de la trace à bords très réguliers. Elle s'en écarte lorsque le parcours résiduel croît. On peut interpréter cet effet en remarquant que, lorsque le contour de la trace devient plus irrégulier, la probabilité d'englober certains grains de voile voisins de la trace augmente pour la photométrie. L'observation visuelle dans le cas du poohstrolino et de la microphotographie permet d'éviter au moins partiellement cet effet.

Comme nous l'avons déjà signalé, les mesures à l'aide du micromètre à fil donnent une allure toute différente à l'accroissement de l'épaisseur. C'est certainement cette méthode qui a faussé l'interprétation des premières mesures des longueurs d'amincissement des ions lourds. Nous estimons que malgré sa simplicité, elle est à rejeter.

Conclusion. — A chacune des quatre méthodes décrites correspond une définition de la trace qui n'est pas la même pour les quatre. Il n'est pas étonnant de trouver des épaisseurs différentes. Il est toutefois intéressant de constater que la photométrie, le poohstrolino et la microphotographie conservent l'allure de la variation de l'épaisseur en fonction du parcours résiduel. Les mesures réalisées à l'aide de ces trois méthodes sont donc comparables, en dépit de légères différences en valeur absolue.

CHAPITRE II

Étude des facteurs conditionnant la structure des traces.

I. Généralités. — Avant d'interpréter la structure des traces d'ions lourds et d'essayer de l'utiliser pour la discrimination entre ions de Z différents, il convient d'étudier les facteurs qui peuvent l'influencer.

Rappelons brièvement le mécanisme de la formation d'une trace de particule chargée dans l'émulsion ionographique. La particule pénètre dans l'émulsion avec une certaine énergie qu'elle perd essentiellement par interaction avec les électrons de ce milieu. Ces électrons acquièrent ainsi une énergie qui détermine leur parcours dans l'émulsion. Étant donné la grande concentration en Br Ag (80 p. 100 en poids) des émulsions ionographiques, la majorité de ces électrons prennent naissance dans les microcristaux ou « grains » de Br Ag traversés par la particule. Ceux, très nombreux, qui ont reçu une faible fraction de l'énergie, passent dans la bande de conduction du microcristal, et ser-

vent à la création de l'image latente sur les germes de sensibilité. D'autres ayant reçu une énergie supérieure à un certain seuil, dont nous discuterons ultérieurement la valeur, mais suffisante pour leur permettre de sortir du grain, peuvent à leur tour créer une image latente sur les grains voisins de ceux effectivement traversés par la particule. Ces électrons dénommés rayons δ ont un spectre d'énergie dont le maximum croît assez rapidement avec la vitesse de la particule.

En nous basant sur les hypothèses de P. Cüer (12), confirmées par les travaux de R. Schmitt (19) (56) et de H. Braun (10) (14), sur la relation entre la dispersion et la dimension des amas argentiques de l'image latente des différentes radiations en fonction de l'énergie spécifique dépensée, nous pouvons admettre que nous nous trouvons en présence de deux types d'image latente après le passage de la particule.

En effet, dans le grain traversé par la particule, la perte d'énergie est très supérieure à celle dans un grain touché par un rayon δ. Ceci entraîne une différence dans le nombre d'électrons libérés par grain et finalement, pour une même émulsion, les amas d'image latente des grains traversés par la particule seront plus importants que ceux des grains traversés par les δ.

D'autre part, la sensibilité de l'émulsion, fonction de la répartition et du nombre des centres de sensibilité gouverne la formation de l'image latente. C'est ce facteur qui détermine dans quelle mesure l'un et l'autre de ces deux types d'image latente seront enregistrés par les différentes émulsions.

La structure de la trace dépend essentiellement des deux facteurs suivants :

a) La sensibilité de l'émulsion, c'est-à-dire sa réponse à la perte d'énergie que nous traiterons au chapitre III.

b) Le développement, c'est-à-dire, la transformation de l'image latente en image visible.

II. **Étude du développement.** — Le développement est un phénomène complexe sur le compte duquel plusieurs théories s'affrontent. Nous les esquisserons rapidement pour la compréhension de la partie expérimentale.

La transformation de l'image latente en image visible se fait par réduction de l'ion Ag^+ en argent métallique. Les révélateurs sont donc nécessairement des réducteurs.

Volmer (63) a considéré le développement comme un cas de catalyse hétérogène, la réduction de l'argent s'amorçant sur les germes d'image latente qui servent de catalyseurs. Elle est plus rapide pour les grains exposés que pour les grains non exposés ; la réduction de ces derniers conduit au « voile chimique ».

Du point de vue thermodynamique, le développement est décrit par l'équation suivante :

$$\text{Red} + \text{Ag}^{+} \rightleftharpoons \text{Ox} + \text{Ag}$$

qui n'est applicable qu'aux réactions réversibles, telles qu'elles se présentent pour les révélateurs inorganiques du type Fe^{++}-Fe^{+++}. Pour les révélateurs organiques non réversibles, le classement selon les potentiels redox ne représente qu'une grossière approximation ; ceux-ci sont mieux décrits par leur niveau énergétique, notion qui ne fait pas intervenir la réversibilité. Abribat (1) décrit le développement de cette manière en associant à chaque révélateur un niveau énergétique d'autant plus élevé que son pouvoir réducteur est plus grand. Le système constitué par le grain de Br Ag, les germes de sensibilité et l'image latente, est caractérisé par des niveaux énergétiques. Selon la position du niveau du révélateur par rapport à ceux du grain de Br Ag, le passage des électrons est possible ou non et la solution fonctionne ou non comme révélateur.

Mitchell (46) décrit lui aussi le processus en termes de niveaux énergétiques dans sa théorie de la formation de l'image latente et du développement chimique. Il explique en plus les différences de cinétique de développement des grains de Br Ag selon la nature des germes qu'ils portent. En effet, un électron ne peut être transféré d'une molécule de réducteur à un germe de sous-image latente que lorsque le niveau de celui-ci est abaissé par adsorption d'un ion Ag^{+}. La durée de vie du germe de sous-image chargé étant très courte, la probabilité de capture d'un électron est faible et la période d'induction longue. Par contre, un germe d'image latente stable est toujours chargé positivement lorsqu'il est en équilibre thermique avec le cristal ; le transfert de l'électron de la molécule réductrice au germe est toujours possible, et le développement s'amorce rapidement. En conséquence, plus les amas d'image latente seront gros, plus leur développement sera rapide, quel que soit le niveau énergétique du révélateur.

En conclusion, les deux facteurs importants dans l'étude de l'influence du développement sur l'épaisseur des traces sont, d'une part, la nature du révélateur caractérisé par son potentiel redox, ou son niveau énergétique et sa composition, et, d'autre part, la cinétique du développement en fonction de la nature de l'image latente.

Ceci s'applique également à l'analyse des deux modes de développement qui sont :

1) Le développement chimique qui fait appel aux ions Ag^{+} du cristal, réduits à partir des centres d'image latente à la surface des grains. Le révélateur dans son état initial contient un réducteur, mais pas de sels d'argent.

2) Le développement physique qui utilise les ions argent conte-

nus dans le révélateur. Les ions argent du grain de Br Ag ne part cipent pas au développement ; le développement physique peut êt effectué avant ou après fixage.

Remarquons que les deux types de développement peuvent tr bien coexister dans certains révélateurs.

1. **Le développement chimique. Application aux traces α du Po.** — Une étude préliminaire du développement chimique a été faite s des traces α du Po, le nombre de plaques nécessaires à ce travail re dant l'emploi des ions lourds prohibitif. Les expériences ont été effe tuées à l'aide d'émulsions Ilford G 5, C 2 et L 4 de 10 μ et 50 μ d'épai seur. Les traces α d'une source de polonium sont faciles à enregistr à la surface de l'émulsion ; il n'y a pas lieu de tenir compte d'un gr dient de développement. Nous avons rejeté les méthodes d'impr gnation pour l'obtention des traces α car nous risquions de modifi les propriétés physico-chimiques de l'émulsion par immersion da les solutions d'imprégnation.

Les mesures ont été effectuées à l'aide du poohstrolino, les cond tions de mesure étant celles décrites au chapitre premier. L'ince titude sur chaque point est représentée par la déviation standard de la distribution des moyennes. Il n'y a pas lieu de tenir comp de l'incertitude due à l'étalonnage qui constitue une erreur systém tique qui ne modifie pas l'allure des courbes.

Les germes utiles pour le développement sont ceux situés à la su face des grains et ceux mis à nu par un solvant du Br Ag qui pe être contenu dans le révélateur.

Les potentiels redox des révélateurs utilisés sont suffisamme négatifs, pour que nous puissions admettre que les deux types d'imag latente dont nous avons parlé précédemment soient développés. Nou avons utilisé deux espèces de révélateurs, ceux dits totaux, contenan un solvant du Br Ag et ceux dits superficiels ne contenant pas de so vant du Br Ag, et nous avons examiné leur action en fonction d temps de développement.

a) Influence du temps de développement sur l'épaisseu des traces α pour des révélateurs dits totaux. — Les révél teurs utilisés sont classiques en technique ionographique. Ce so l'amidol à *p*H 6,5 (formule de Bruxelles) et l'ID 19.

Nous avons essentiellement porté notre attention sur l'amido car c'est le révélateur le plus employé par les utilisateurs.

La courbe 1 (fig. 5) représente la variation d'épaisseur des traces en fonction du temps de développement à l'amidol pour l'émulsion G la courbe 2 est relative à l'émulsion C 2 et la courbe 3 à l'émulsion L Les points correspondant à l'ID 19 se rangent sensiblement sur l

ourbes de l'amidol. Dans tout le domaine étudié, nous nous trouvons n dehors de la région de sous-développement où les α sont lacunaires. Pour la G 5, la variation d'épaisseur des traces α est de 0,5 μ pour es temps allant de 10 à 90 minutes ; l'augmentation est régulière. Elle est de 0,4 μ pour la C 2 et de 0,35 μ pour la L 4. A 45 minutes de éveloppement, le temps nécessaire pour faire apparaître les β au ninimum d'ionisation dans de bonnes conditions, l'épaisseur moyenne

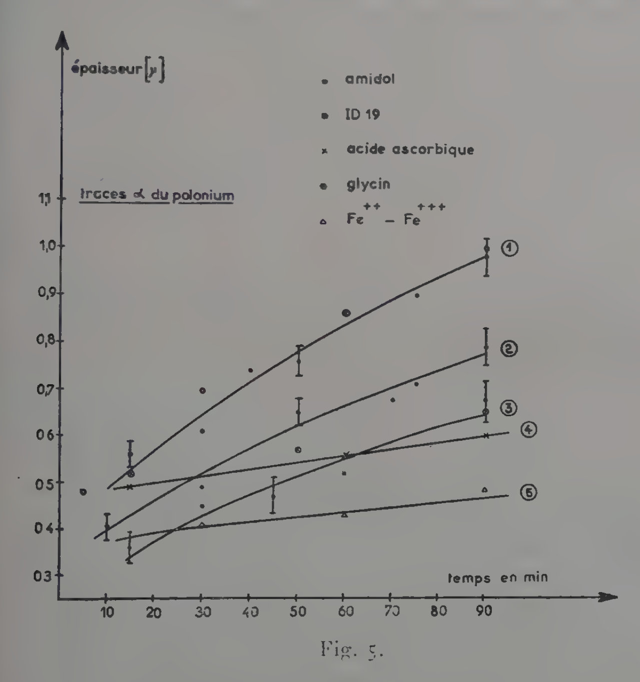


Fig. 5.

'une trace α est de l'ordre de 0,75 μ dans la G 5 ; à 55 minutes, elle st de 0,80 μ.

Cette variation de l'épaisseur avec le temps de développement 'est pas négligeable si l'on veut utiliser la dimension transversale omme facteur de discrimination entre ions de charges différentes. Les 3 courbes ont sensiblement la même allure. Il semble donc 'agir d'un même phénomène pour les 3 émulsions. Les différences n valeur absolue sont dues aux dimensions des grains. Il est possible ue des grains de Br Ag ayant reçu très peu d'énergie (image latente ible) soient développés bien après les autres, apportant tardive-ent leur contribution à l'épaisseur. D'autre part, James (35) a signalé, our les révélateurs contenant un solvant du Br Ag, un dépôt d'Ag rovenant d'un développement physique se surajoutant au dévelop-

pement chimique et qu'il a appelé « solution-physical development
Ce développement physique, relativement lent, peut devenir impo
tant lorsque suffisamment d'Ag a passé en solution et lorsque le dév
loppement chimique a produit une surface d'argent métallique suf
samment grande pour permettre le dépôt d'argent à partir de
solution.

b) Influence du temps de développement sur l'épaisseu des traces α pour des révélateurs superficiels. — Pour l révélateurs superficiels, le développement physique est exclu puisqu'i ne contiennent pas de solvant du Br Ag.

Nous avons été amenée à examiner trois sortes de révélateurs supe ficiels pour l'émulsion G 5.

1) Le révélateur au génol-acide ascorbique de James (35).

Formule :

Acide ascorbique . .	10 g	pour 1 000 cm³ H_2O
Génol	2,5 g	
CO_3Na_2	80 g	
Br K	2 g	

Sans être solvant pour le bromure d'argent comme le sulfite c sodium, l'acide ascorbique remplace celui-ci ; son rôle est de protége le réducteur de l'oxydation aérienne et d'éliminer les produits d'ox dation du révélateur. Le pouvoir réducteur de ce révélateur est élev La courbe 4 (fig. 5) représente l'allure de l'accroissement d'épaisseu des traces α. Il est bien plus faible que pour les révélateurs solvant de 0,1 μ entre 15 et 90 minutes.

2) Le révélateur au glycin sans sulfite de James.

Formule :

Glycin	10 g	pour 1 000 cm³ H_2O
CO_3Na_2	44 g	
Br K	2 g	

Ce révélateur s'oxyde très rapidement à l'air à cause de l'absenc de sulfite et d'acide ascorbique. Son usage n'est pas recommand car il perd rapidement ses propriétés développatrices. L'allure c l'accroissement d'épaisseur est comparable à celle du révélateur pr cédent (fig. 5).

3) Le révélateur au ferro-oxalate qui est un révélateur inorganiq superficiel.

Formule : 1 vol. d'une solution de SO_4Fe à 25 p. 100 + acic citrique à 0,3 p. 100 + Br K 1 p. 1 000.
3 vol. d'une solution d'oxalate de potassium à 25 p. 10

L'accroissement d'épaisseur des traces α (courbe 5, fig. 5) est compa-
able à celui occasionné par le révélateur au génol-acide ascorbique
vec une valeur de l'épaisseur inférieure de 0,1 μ.

Ces trois types de révélateurs non solvants provoquent un accrois-
ement d'épaisseur très faible pendant la durée d'action examinée ;
eci peut être dû à une cinétique très lente du développement des
rains ayant reçu une faible fraction d'énergie et très différente de
elle du développement à l'aide de l'amidol.

La structure de l'Ag développé n'est certainement pas la même
lans les deux cas (révélateur total ou superficiel). Des examens à l'aide
lu microscope électronique (38) ont montré un aspect filamenteux
le l'argent provenant d'un développement rapide alors que le déve-
oppement lent produit une masse d'argent plus compacte. Il est
oncevable qu'une telle différence puisse se répercuter sur l'épaisseur
le traces.

2. **Le développement physique.** — Deux théories s'affrontent pour
xpliquer le dépôt sélectif de l'argent sur les centres d'image latente.

Selon Volmer (63) et James (36), ces centres servent de catalyseurs
our la réduction de l'Ag adsorbé sur eux. Selon Reinders (54), ils
ervent de centres de cristallisation. En effet, la réduction des ions Ag^+
n argent métallique dans le révélateur, crée une solution sursaturée
le ce métal, qui se dépose de préférence sur les centres d'image latente.
En absence de ces centres, la réaction entre le réducteur et le sel d'argent
tteint un équilibre pour lequel la sursaturation de l'argent métalli-
ue est maximum. Reinders a démontré qu'on pouvait exprimer ΔE
n fonction de C, la concentration en argent métallique dans la solu-
ion sursaturée, et de C_0, la concentration en argent métallique cor-
espondant à la solubilité normale de l'argent métallique ; l'équation
st de la forme :

$$\Delta E = \frac{RT}{F} \log \frac{C}{C_0}.$$

Cette sursaturation en argent métallique n'est pas localisée au niveau
e l'image latente, mais est commune à toute la solution puisque celle-ci
ontient un sel d'argent dissous. Les impuretés contenues dans la solu-
ion et le bac de développement peuvent servir de centres de cristal-
sation pour l'argent en concurrence avec les centres d'image latente.
u bout d'un certain temps l'argent se dépose sur toutes les surfaces
résentes, provoquant en particulier un voile important à la surface
e l'émulsion. Ce dépôt spontané d'argent est un des facteurs les plus
ênants du développement physique. On peut l'empêcher partielle-
ent en diminuant C, c'est-à-dire la sursaturation, ce qui revient
diminuer ΔE. Ceci a été réalisé plus ou moins empiriquement pour
ous les révélateurs physiques classiques, soit en augmentant E_{redox}

par abaissement du *p*H, soit en diminuant E_{Ag} par addition de se formant des complexes avec l'argent (SO_3Na_2 ou $S_2O_3Na_2$).

Mais les propriétés solvantes de ces révélateurs vis-à-vis du Br A rendent leur emploi impossible pour des temps de développemen longs.

Toutes ces considérations nous ont amenés à choisir le révélateu de Rzymkowski (55) à E_{redox} très stable, grâce à l'emploi d'un sy tème oxydo-réducteur réversible constitué par un mélange équimol culaire de quinone et d'hydroquinone. La solution reste claire pe dant 5 à 6 heures. Pour des durées de développement très longu (24 heures et plus), il est nécessaire de renouveler plusieurs fois l bains.

Formule :

Acide citrique . .	3	cm^3 d'une solution à 12 p. 100
p-benzoquinone . .	7,5	» d'une solution à 2 p. 100 dans l'alcool
hydroquinone . .	7,5	» d'une solution à 2 p. 100
NO_3Ag	4,5	» d'une solution à 10 p. 100

Compléter à 100 cm^3 avec de l'eau distillée.

Pour être utilisable en photographie, le développement physiq demande des expositions à la lumière plus fortes, et des temps d développement plus longs que le développement chimique. Il e sensible à la distribution des germes d'image latente et à leur taill Ces facteurs nous ont fait espérer une bonne utilisation du développ ment physique pour la discrimination entre les différents rayonnement ionisants.

A notre connaissance, seuls Curtis et Osborne (20) avaient effectu quelques essais sur plaques nucléaires en 1949.

a) Développement physique après fixage. — Il est bien conn que le fixage peut dissoudre partiellement les images argentique Cette attaque risquait d'être prohibitive dans le cas du fixage avan développement. En effet, le fixage à l'hyposulfite de sodium à 35 p. 10 et le fixage acide couramment employé ralentissent ou empêchent l développement physique ultérieur selon le type d'émulsion. On sai que le fixage alcalin a un pouvoir solvant moindre vis-à-vis de l'argen métallique.

Nous avons étudié systématiquement l'influence de la durée d fixage. Une statistique portant sur le nombre de traces α par champ nous a montré que pour l'émulsion C 2 (50 μ d'épaisseur) ce nombr restait constant pour des temps de fixage alcalins de 1 heure à 20 heure (durée habituelle de fixage : 1 heure pour 50 μ). Le fixage non alcalin par contre, montre une baisse sensible de ce nombre de traces. Pou l'émulsion G 5, il y a une diminution du nombre de traces donc atta

que même par fixage alcalin. Nous avons abandonné ce mode de déve-
oppement par crainte de détériorer l'image latente.

Dans la suite, nous nous sommes bornés au développement avant fixage.

b) DÉVELOPPEMENT PHYSIQUE AVANT FIXAGE. — La durée de déve-
oppement nécessaire pour faire apparaître des traces peut varier égèrement d'un lot de plaques à l'autre. Un lavage préalable à l'eau courante, d'une durée de 10 à 12 heures, accélère le développement, surtout pour la G 5. Un développement de 24 heures est généralement suffisant pour obtenir des traces α comparables à celles obtenues par développement chimique. Le voile est moins abondant qu'au déve-
oppement chimique normal, mais les grains individuels sont moins homogènes et légèrement plus gros.

Sur des émulsions Ilford C 2 et G 5 de 10 à 20 μ, des plages irradiées aux α, β, et à la lumière, de densités photométriques équivalentes après développement à l'ID 19, sont considérablement différenciées par le développement physique. Les plages α présentent des densi-
tés équivalentes au témoin avec des traces α continues, alors que les plages β ou celles d'expositions à la lumière sont considérablement affaiblies.

Ces résultats sont extrêmement favorables pour la discrimination, mais les temps exigés par le développement physique sont très longs, 24 heures et plus. Nous avons cherché à les abaisser :

a) Une augmentation du potentiel redox du révélateur par addi-
tion d'hydroquinone ou diminution de quinone ou par augmentation du *p*H a entraîné une accélération du dépôt spontané d'argent ainsi que nous pouvions le prévoir, sans toutefois accélérer suffisamment le développement.

b) Une dissolution partielle du cristal de Br Ag permettant de dégager les germes d'image latente et d'offrir une plus grande sur-
face utile pour le dépôt d'argent a été essayée avec un succès partiel. Une immersion de quelques minutes dans une solution de sulfite de sodium à 15 p. 100 diminue de 5 fois environ la durée d'apparition de l'image sur la C 2. Pour la G 5, cette action est moins marquée. Cette accélération du développement ne se manifeste que dans les 10 μ supérieurs de la plaque. Une action prolongée du sulfite de sodium (jusqu'à 2 heures) ou de l'hyposulfite de sodium alcalin à la même dilution ne modifie pas cet état de choses.

Cette méthode nous fait revenir aux inconvénients du développement après fixage. Il est probable qu'une dissolution partielle du Br Ag entraîne aussi la destruction d'une certaine classe d'image latente. Ces raisons nous ont fait rejeter cette méthode.

c) Un grossissement préalable des germes d'image latente par u prédéveloppement chimique très court semblait le moyen le plu judicieux pour diminuer le temps de développement.

Quelques essais portant sur différents révélateurs (ID 19, dilutio 1 pour 50, glycin, amidol) et sur différentes durées d'action nous on donné un résultat positif. Les durées de développement physiqu peuvent être abaissées graduellement en fonction de la durée du dév loppement chimique. Comme technique standard commune de ce essais, nous avons fait appel à la réaction Li_6 (n, α) t. Des plaqu Ilford C 2 de 50 à 100 μ chargées au citrate de Li sont exposées à un source de neutrons Ra-Be de 300 mc. Ces plaques sont ensuite soumise à un prédéveloppement chimique de courte durée et lavées pendan

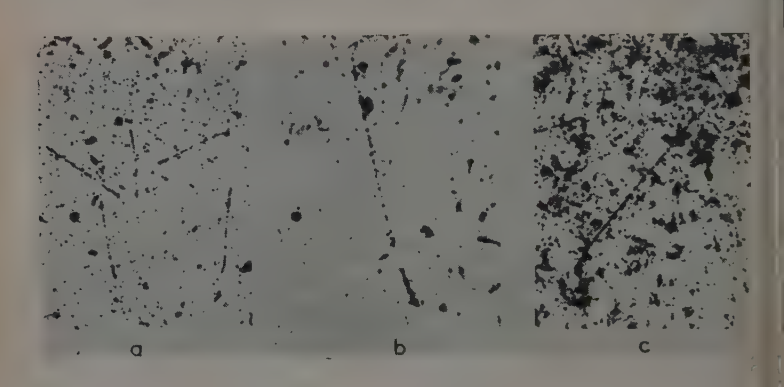


Fig. 6. — Plaque Ilford C 2 chargée au citrate de Li. exposée aux neutrons lents de Ra-Be, 300 mc.

a) Prédéveloppement chimique jumelé avec développement physique di- criminatoire.

On distingue trois $\alpha + t$ de la réaction Li_6 (n, α) t et 2 protons. Les α so continues, les protons et les tritons discontinus.

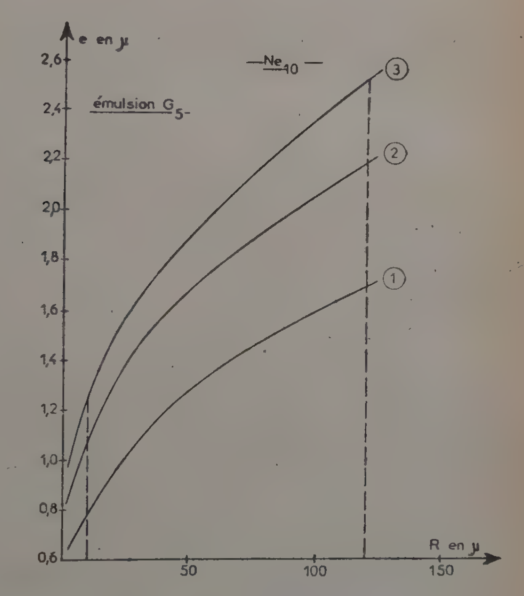
b) La même plaque que (1). Détail d'une trace $\alpha + t$ à plus fort grossiss ment. Il y a tendance ici à la discrimination ultime cherchée par la largeu G ~ 1 400.

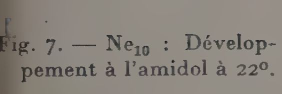
c) La même plaque avec développement chimique normal avec « ID 19 (20 mn). La trace est continue. On ne peut pas déterminer s'il s'agit d'u proton ou d'une $\alpha + t$. Le voile γ est important. G ~ 1 400.

12 heures avant le développement physique. Le développement phy sique seul ne fait apparaître que les α et les fins de tritons. Une bon technique pour l'obtention d'α et de tritons bien discriminés (fig. consiste en 6 minutes de développement chimique, lavage 12 heur 1,30 h à 3 heures de développement physique, puis fixage. Pour d émulsions d'épaisseur supérieure à 100 μ, l'homogénéité du dévelo pement physique n'est plus reproductible avec cette technique (27) (15

Une statistique portant sur une plaque Ilford D 1 (émulsion la plus liscriminatoire pour les particules étudiées), chargée au Li, exposée aux neutrons et développée normalement et chimiquement (ID 19, 15 minutes) a donné une discrimination α-tritons dans 45 p. 100 des cas. Dans une émulsion C 2, 50 μ (normalement peu discriminatoire), traitée comme nous venons de le décrire, nous avons 60 p. 100 des cas bien discriminés. Les émulsions G 5 donnent actuellement des résultats moins favorables et moins reproductibles. Avec cette méthode, la discrimination particule-voile est supérieure à celle obtenue par le léveloppement chimique normal, mais une irradiation γ de 30 rœntgens paraît être la limite pour la visibilité des traces.

3. **Étude de l'influence du développement sur la dimension transversale les ions lourds.** — *a)* LES RÉVÉLATEURS CLASSIQUES EN TECHNIQUE IONOGRAPHIQUE, RÉVÉLATEURS TOTAUX. — Nous disposions de leux types d'ions lourds : Ne_{10} et O_8, enregistrés dans des plaques




Fig. 7. — Ne_{10} : Développement à l'amidol à 22°.

Courbe (1) : 20 minutes.
Courbe (2) : 40 minutes.
Courbe (3) : 80 minutes.

d'émulsion G 5 de 50 μ d'épaisseur. Les courbes représentent l'épaisseur moyenne, calculée à partir de 20 traces, en fonction du parcours résiduel.

Les courbes représentant un développement de 100 et 120 minutes sont pratiquement confondues avec la courbe (3).

L'accroissement de l'épaisseur moyenne en chaque point, très impor-

tant entre (1) et (3) n'est pas régulier tout le long des courbes. En effet,

à 10 μ :

$$\Delta\,(3)\text{-}(1) = 0{,}46\ \mu$$
$$\Delta\,(3)\text{-}(2) = 0{,}17\ \mu$$

alors qu'à 120 μ :

$$\Delta\,(3)\text{-}(1) = 0{,}82\ \mu$$
$$\Delta\,(3)\text{-}(2) = 0{,}35\ \mu.$$

Cette série d'expériences semble prouver l'existence d'un palier se situant aux environs de 80 minutes de développement pour ce type d'ion. Ce palier n'a pas été trouvé pour les traces α pour ces temps de développement, mais pourrait exister au-delà de 90 minutes. Notons que les courbes 80 minutes, 100 minutes et 120 minutes sont différentes dans les premiers 10 μ (seul domaine comparable aux α).

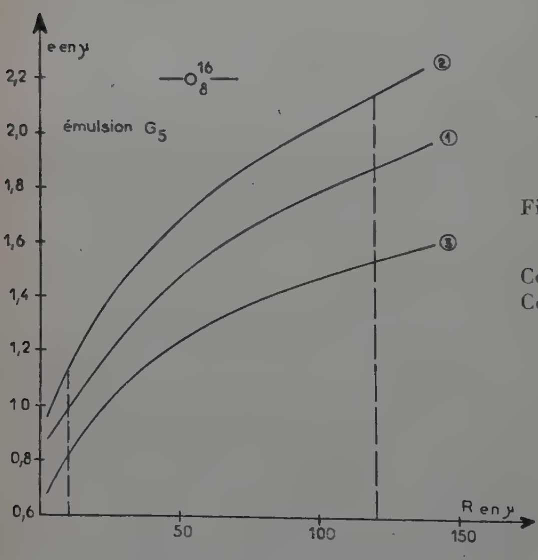


Fig. 8. — O_8 : Développement à l'amidol à 18-20°

Courbe (1) : 40 minutes.
Courbe (2) : 80 minutes.

Même remarque que pour Ne_{10} :

$$\Delta\,(2)\text{-}(1) \text{ à } 10\ \mu = 0{,}14\ \mu$$
$$\Delta\,(2)\text{-}(1) \text{ à } 120\ \mu = 0{,}25\ \mu$$
$$\Delta\,(2)\text{-}(1) \text{ à } 140\ \mu = 0{,}28\ \mu.$$

L'accroissement d'épaisseur est plus important pour Ne_{10} que pour O_8 pour des temps de développement comparables. Il ne faut toutefois pas perdre de vue que ces ions étaient enregistrés sur d

plaques différentes et que ces plaques n'ont pas été traitées simultanément. De petites variations de sensibilité des émulsions et de petites variations de développement ont pu exalter ce phénomène, de telle façon que nous ne puissions pas en tirer de loi générale.

Ces deux cas montrent clairement que l'accroissement de l'épaisseur moyenne ne correspond pas à une translation des courbes représentant l'épaisseur en fonction du parcours. Au contraire, cet accroissement devient de plus en plus important à mesure que l'on s'éloigne de l'origine, $R = 0$. La correction de développement ne devrait donc pas se traduire par l'addition ou la soustraction d'un facteur constant tout le long de la courbe, ainsi que l'a proposé Della Corte (7).

L'augmentation de l'accroissement de l'épaisseur, lorsque le parcours résiduel R croît, peut s'expliquer par une cinétique de développement plus lente des grains périphériques de la trace. Ces grains, affectés par les δ les plus énergiques, dont le nombre croît avec R, ont une image latente liée à une perte d'énergie faible, ce qui peut expliquer leur contribution plus tardive à l'épaisseur, comme pour les traces α au paragraphe précédent.

Quelques autres expériences exécutées dans des conditions légèrement différentes contribuent elles aussi à confirmer ce phénomène. Nous avions à notre disposition des ions N_7 et C_6 enregistrés dans des plaques Ilford G 5 de 200 μ d'épaisseur (28). Afin d'éviter tout gradient de développement, nous avons employé la méthode classique d'imprégnation à froid et de réchauffement progressif dans le révélateur.

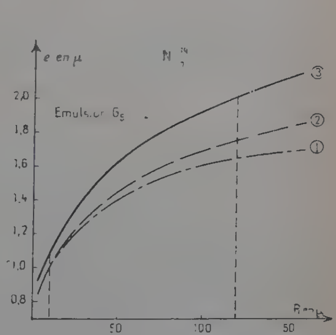


Fig. 9.

Courbe (1) : durée de développement à partir du réchauffement : 60 minutes.
Courbe (2) : durée du développement : 75 minutes.

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

— Révélateur à l'amidol.
— Imprégnation à 5° : 30 minutes.
— Réchauffement de 5° à 20° : 30 minutes.

Les plaques sont ensuite maintenues à cette température pendant 15 à 45 minutes.

La différence entre ces deux temps de développement est très fai-

ble. Les deux courbes confondues à l'origine ($R = 0$) se séparen[t] vers la fin.

$$\Delta\ (2)\text{-}(1) \text{ à } 120\ \mu = 0{,}09\ \mu$$
$$\Delta\ (2)\text{-}(1) \text{ à } 150\ \mu = 0{,}14\ \mu.$$

La courbe (3) correspond à un développement très différent : 45 minu-tes à l'ID 19 à 21°.

Dans ce cas aussi :

$$\Delta\ (3)\text{-}(1) \text{ qui est de } 0{,}1\ \mu \text{ à } 10\ \mu$$

augmente rapidement :

$$\Delta\ (3)\text{-}(1) \text{ à } 120\ \mu = 0{,}36\ \mu$$

et :

$$\Delta\ (3)\text{-}(1) \text{ à } 150\ \mu = 0{,}43\ \mu.$$

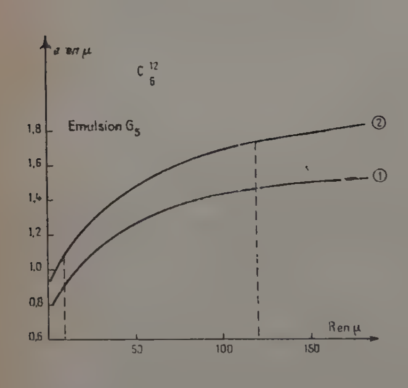


Fig. 10.

Courbe (1) : mêmes conditions qu[e] courbe (1) N_7 fig. 9.
Courbe (2) : plaque G 5, 400 μ, non développée dans notre laboratoire.

Ici, encore.

$$\Delta\ (2)\text{-}(1) \text{ à } 10\ \mu = 0{,}19\ \mu$$
$$\Delta\ (2)\text{-}(1) \text{ à } 120\ \mu = 0{,}27\ \mu$$
$$\Delta\ (2)\text{-}(1) \text{ à } 150\ \mu = 0{,}29\ \mu.$$

Les quatre types d'ions que nous venons de citer présentent tous le même phénomène quant à l'influence du temps de développement. Elle est plus importante pour la partie la plus épaisse de la trace. Nous avons éliminé les derniers 10 μ correspondant à l'entrée de l'ion dans la plaque, de peur qu'ils n'entraînent une fausse interprétation. D'autre part, toutes les traces examinées se situant dans les 15 premiers μ de l'émulsion, il est exclu de considérer l'influence d'un gradient de développement sur l'allure des courbes.

La figure 11 représente en traits pleins, les courbes relatives à A_{18}, Ne_{10}, N_7 et C_6 trouvés dans une même plaque et en tirets la courbe (3) de N_7 et la courbe (2) de C_6.

On remarque que l'influence du développement peut dépasser l'influence du Z sur l'épaisseur moyenne. Il est donc primordial de s'en tenir à des traces développées de façon comparable si l'on veut discriminer les ions lourds par leur épaisseur. D'autre part, les courbes relatives à N_7 et C_6 (développement fort) sont pratiquement parallèles respectivement à celles du Ne_{10} et à celles de N_7. Une correction de développement par translation entraînerait une grossière erreur dans ces cas.

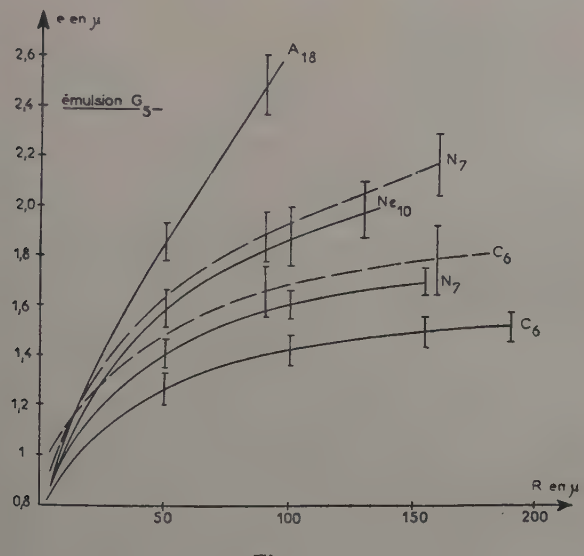


Fig. 11.

Le développement à l'amidol très long (> 80 minutes), tel que nous avons utilisé pour Ne_{10}, fait tendre l'épaisseur vers une valeur-limite, ce qui serait très favorable. Mais, il provoque, en même temps, une forte montée du voile. Ce voile permet encore les mesures pour des plaques de 50 µ, mais serait prohibitif pour des plaques d'épaisseur supérieure. Nous n'avons pu l'employer qu'à titre expérimental pour vérifier l'action du développement, mais nous ne pouvons pas le recommander pour l'application pratique.

b) Les révélateurs superficiels. — Nous avons vu, au paragraphe précédent, que les révélateurs superficiels avaient peu d'influence sur l'épaisseur des traces α dans un très grand domaine de temps. Il nous a paru intéressant d'appliquer ces résultats aux ions lourds. La courbe (3), figure 8, représente l'épaisseur moyenne de traces d'ions O_8 enregistrés dans une émulsion G 5 de 50 µ d'épaisseur et déve-

loppés à l'aide du révélateur au génol-acide ascorbique pendant 25 minutes et 60 minutes. Les deux courbes coïncident. Nous retrouvons i un résultat déjà établi pour les α. L'accroissement du temps de développement est sans effet sur l'épaisseur au-delà d'un certain seuil certainement atteint avec 25 minutes de développement. En valeur absolue, la courbe se situe en dessous de celles relatives à l'amidol. Sa pente est moins forte.

Ce révélateur favorise la montée du voile par rapport au révélateur classique à l'amidol. Mais l'intérêt de cette méthode réside dans le fait que l'épaisseur moyenne est insensible à une variation du temps de développement. Il faudrait pouvoir l'étendre à un plus grand nombre d'ions différents avant de recommander son emploi.

c) Le développement physique, tel que nous l'avons décrit dans le paragraphe précédent, ne présente que peu d'intérêt pour les ions lourds. Ses propriétés discriminatoires entre α et β, exposées précédemment, conduisent à un nivellement entre les traces d'ions lourds de Z différents, puisqu'il néglige l'apport dû aux β qui est le facteur de discrimination entre ces ions. Quelques essais effectués sur des fragments de fission de l'U^{235} nous ont conduits à un nivellement pour les émulsions C 2 et G 5, là où le développement chimique permettait une discrimination entre le fragment lourd et le fragment léger par la mesure de l'épaisseur moyenne.

d) Le sous-développement ne présente qu'un intérêt théorique pour l'explication de la structure des traces. Nous l'avons utilisé et nous renvoyons au chapitre III pour les résultats.

CHAPITRE III

Contribution à l'étude théorique de la structure des traces.

I. Historique. — Ce n'est qu'assez récemment que la structure transversale des traces dans les émulsions ionographiques a attiré l'attention des chercheurs. Le problème s'est posé en 1948, lorsque les deux groupes de physiciens du Minnesota et de Rochester : Freier, Lofgren, Ney et Oppenheimer, Bradt et Peters (23) ont observé pour la première fois des traces de noyaux lourds provenant du rayonnement cosmique dans les émulsions ionographiques. Ces traces, dont certaines sont très épaisses, présentaient toutes un net amincissement en fin de parcours.

Poursuivant l'étude systématique de ces noyaux lourds, Freier (24) préconise la mesure des « longueurs d'amincissement » (parcours résiduel à partir duquel l'épaisseur commence à décroître) en vue de la détermination du numéro atomique Z de ces noyaux.

Hoang et Morellet (34) étudient une dizaine de traces de noyaux lourds primaires en mesurant, d'une part, la longueur d'amincissement, et en déterminant, d'autre part, le Z du noyau par la méthode classique dite « méthode des rayons δ ». Les valeurs de Z vont de 9 à 25, mais les incertitudes sur Z sont importantes (de $\pm$ 1 à $\pm$ 3). Les valeurs expérimentales ainsi trouvées ne sont pas en bon accord avec les valeurs théoriques de Freier.

Perkins (51) adopte le point de vue de Freier, mais mentionne une différence entre « l'amincissement vrai » expliqué par l'hypothèse de Freier et un « pseudo-amincissement » dû aux électrons δ d'énergie supérieure à 10 keV. Selon lui, ce phénomène limite l'utilisation de la longueur d'amincissement L pour la mesure de Z à $Z \leqslant 10$ et $L < 70\,\mu$.

Crussard (11) et, indépendamment, Cüer et Lonchamp (16) signalent alors les difficultés auxquelles se heurte l'explication de Freier et suggèrent un mécanisme nouveau basé sur la répartition spatiale des électrons δ projetés par le passage de l'ion primaire. Selon ces auteurs, le spectre de rayons δ explique à lui seul la variation d'épaisseur en fonction de la vitesse. L'hypothèse de Freier doit être rejetée. Contrairement aux idées de Perkins, il faut tenir compte des électrons δ d'énergie inférieure à 10 keV, dont la contribution à l'épaisseur n'est absolument pas négligeable.

Ce point de vue a été progressivement adopté par d'autres chercheurs ; citons Della Corte (8), Lozhkin (44), Skjeggestad (59).

En 1957 pourtant, Viktorov et Maksimov (62) essayent encore de calculer avec plus de précision la dépendance de la charge de la vitesse et sa répercussion sur la longueur d'amincissement en utilisant les hypothèses de Freier.

A l'heure actuelle, un ensemble de faits expérimentaux exposés à la fin de ce chapitre vient de confirmer le bien-fondé de l'hypothèse des rayons δ émise dès 1947 par P. Cüer (12).

II. Contribution à l'étude théorique. — 1. Relation parcours-énergie des électrons lents. — La connaissance de la relation parcours-énergie des électrons lents dans les émulsions ionographiques est d'un intérêt primordial pour la prévision de la structure des traces.

La détermination de cette relation dans le domaine des faibles énergies n'a pas fait l'objet de mesures directes en dessous de 8,7 keV. Les mesures de B. Gauthe (25) en dessous de 30 keV, présentent une incertitude importante et toute extrapolation vers les énergies inférieures est dépourvue de sens. Ceci nous a incités à reprendre le pro-

blème d'un point de vue semi-théorique, tenant compte de la stru ture hétérogène des émulsions photographiques (42).

Le calcul se fait en deux étapes :

— Calcul du parcours d'un électron d'énergie E dans la gélatin
— Détermination du nombre de grains rendus développables e moyenne.

a) Calcul du parcours d'un électron dans la gélatine. — A partir des valeurs du pouvoir d'arrêt atomique différentiel (13) (66 des éléments contenus dans l'émulsion, on a calculé les variation du pouvoir d'arrêt différentiel de la gélatine [1], en fonction de l vitesse des particules dans le domaine de 1 à 6.10^9 cm/sec. Dan ce domaine de vitesse qui correspond pour les électrons à un domain d'énergie de 0,3 keV à 10,5 keV, le pouvoir d'arrêt différentiel de l gélatine décroît de 1 435 à 1 340.

Les parcours des électrons dans l'air standard sont ceux adopté par Tsien (60) ; ils sont affectés d'après cet auteur d'une incertitud de l'ordre de 10 p. 100. Les résultats sont donnés dans le tableau I

Tableau I

Énergie (keV)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
Vitesse 10^9 cm/sec . . .	1,8	2,6	3,2	3,7	4,2	4,6	4,9	5,2	5,6	
$\Delta R_0/\Delta R$ gel .	1 420	1 380	1 376	1 360	1 357	1 350	1 348	1 344	1 342	1 34
ΔR_0 en millimètres . . .	0,05	0,105	0,15	0,19	0,24	0,25	0,30	0,34	0,35	0,4
ΔR gel en microns . . .	0,038	0,076	0,109	0,140	0,177	0,186	0,223	0,253	0,261	0,29
R gel (μ) . . .	0,038	0,114	0,223	0,363	0,540	0,726	0,949	1,20	1,46	
$\Delta R_0/\Delta R$ Br Ag.	1 900	2 650	2 800	2 890	2 940	2 975	3 000	3 025	3 040	3 05

On a porté, en plus, les valeurs du pouvoir d'arrêt différentiel d Br Ag dans le même domaine d'énergie, celui-ci augmente de 1 90 à 3 050.

b) Mesure du diamètre *d* des grains de l'émulsion G 5. — Nous assimilons les grains de Br Ag à des sphères de diamètre moyen *d*

[1] Il s'agit, en fait, de tous les constituants de l'émulsion autres que l Br Ag, c'est-à-dire gélatine, plastifiant, humidité. Par commodité, nous le appellerons *gélatine*.

le diamètre moyen étant important dans cette étude, nous l'avons déterminé directement à l'aide du microscope électronique (26). En effet, les résultats que l'on peut relever dans la littérature (39) (4) (22) (57) (54) présentent quelques divergences.

Nous avons repris cette étude en utilisant l'évolution des grains de Br Ag sous l'action du faisceau d'électrons dans le microscope

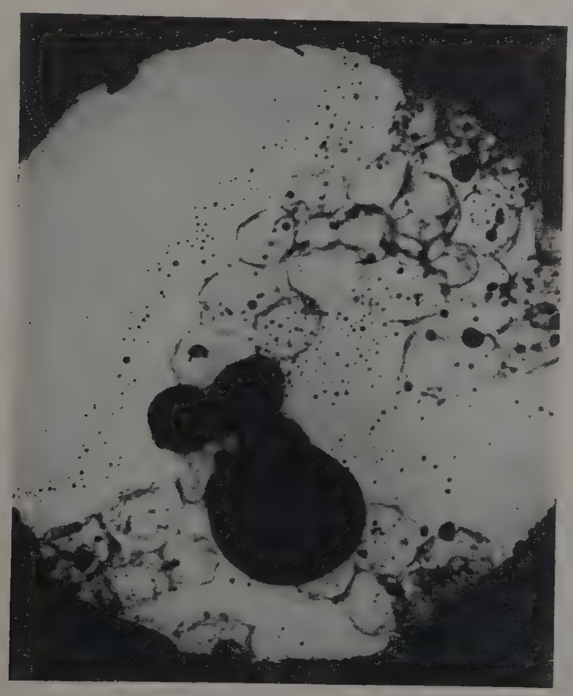


Fig. 12.

électronique. Le bombardement du Br Ag par les électrons libère de l'argent photolytique qui migre vers l'extérieur du grain (voir fig. 12). Nous retrouvons pour les émulsions nucléaires cette évolution signalée par de nombreux auteurs (3) (32) (5) (57) (33) dans leurs travaux sur les émulsions photographiques ordinaires. Il reste à la place du grain de Br Ag un film très transparent aux électrons qui épouse la forme initiale du grain (voir fig. 12). Il a été signalé par Hamm et Comer (33) et appelé « combined envelope ». Ce film pourrait être constitué par des composés gélatino-argentiques entourant étroitement le grain. L'examen visuel des différentes phases de l'évolution des grains permet d'affirmer l'identité entre les dimensions du grain

initial et de l'enveloppe résiduelle. Il est donc possible de mesur le diamètre des grains, même non isolés, en mesurant les enveloppe ce qui facilite la manipulation et élimine les erreurs dues à l'arge migrant hors du grain, pendant les premières secondes d'expositio Nous avons utilisé le microscope électronique Siemens de l'Éco Nationale Supérieure de Chimie de Strasbourg (1) fonctionnant so 100 kV avec un grossissement de 24 000 diamètres à 6 p. 100 prè Quelques centimètres cubes de l'émulsion à étudier sont portés à 40 maintenus pendant quelque temps à cette température avec une qua tité convenable d'eau pour dissoudre la gélatine. Le liquide surnagea est pipeté. On répète plusieurs fois cette opération. Il reste une su pension de Br Ag dans de l'eau. Une goutte de cette suspension e amenée sur le porte-objet préalablement recouvert d'une pellicu de formvar.

Les clichés du microscope électronique sont projetés au moye d'une agrandisseuse photographique sur du bristol dans lequel le images des grains sont découpées. Les aires projectives d'une qua rantaine de grains ont été déterminées par pesée. L'histogramm des fréquences en fonction des dimensions des grains se trouve figure 1 En abscisse, on a porté simultanément la valeur des aires en $10^{-2}\mu$ et les diamètres des aires circulaires équivalentes en μ. Les inter valles des classes sont $S = 0{,}80_2\ 10^{-2}\mu^2$. Malgré le nombre relative ment restreint de mesures, on peut ajuster à cet histogramme un courbe de fréquence très analogue à celle que l'on obtient pour cer

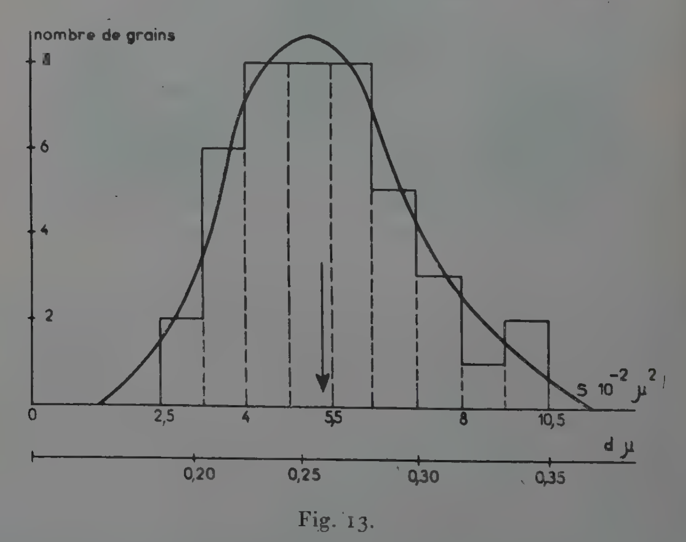


Fig. 13.

(1) Les mesures ont été exécutées en collaboration avec Mlle J. Boissier

aines émulsions ordinaires avec une légère dissymétrie au profit des iamètres les plus grands. Le grossissement total est de 160 000 à p. 100 près. L'erreur provenant des pesées a pu être rendue négli-eable. La valeur moyenne du diamètre est de $0{,}26_5\ \mu$ avec une erreur tatistique de 1,5 p. 100, et compte tenu de l'erreur sur le grossisse-nent, on arrive à une incertitude totale de 8,5 p. 100. On a donc fina-ement une valeur moyenne du diamètre $d = 0{,}26\ \mu \pm 0{,}02$.

En vue d'éviter toute erreur systématique, nous avons mesuré, ar le même procédé, le diamètre moyen des grains d'une émulsion C 2. a valeur moyenne obtenue est $d = 0{,}15\ \mu$. Cette valeur est en accord vec celle déterminée précédemment par Knowles (39).

La valeur $d = 0{,}26\ \mu$ pour l'émulsion G 5 est en accord avec la aleur de Dodd (22), obtenue par microscopie optique.

c) Détermination du nombre de grains rendus développa-les. — Un calcul classique, analogue à celui effectué en théorie inétique des gaz, montre que le nombre moyen de grains rencontrés ar une trajectoire rectiligne de 1 μ est $n = 1{,}5\ \frac{C}{d}$ ou C représente a concentration en volume du Br Ag dans l'émulsion. Pour une émul-ion Ilford $C = 0{,}495$. En utilisant la valeur $d = 0{,}26\ \mu$, on obtient $= 2{,}80$. Il en résulte qu'une trajectoire rectiligne de 0,36 μ ren-ontre en moyenne 1 grain.

Il faut tenir compte du fait qu'aux énergies envisagées, les tra-ectoires des électrons sont affectées d'un « scattering » très impor-ant. Le rapport entre le parcours vrai et la distance entre deux points 'une trajectoire d'électron en fin de parcours peut être estimé en oyenne égal à 1,4 dans l'émulsion photographique.

Compte tenu de ce « scattering », on peut dire qu'une trajectoire éelle de 0,5 μ rencontrera 1 grain, en moyenne ; l'énergie correspon-ante de l'électron est de 4,70 keV. Pour un électron d'énergie supé-ieure à cette valeur, capable de faire dans la gélatine un tra-et moyen L, il faut tenir compte du fait que l'électron aura parcouru ans le Br Ag une distance moyenne de $2/3\ d$ en traversant un pre-ier grain, ce qui fait, compte tenu du « straggling », une distance e 0,25 μ. Désignons par R l'équivalent de ce parcours compté dans gélatine. A la sortie du premier grain, l'électron sera capable d'effec-uer dans la gélatine un parcours résiduel de $L' = L - R$. Le cal-ul se poursuit de la même façon de proche en proche. Il convient e remarquer que R, équivalent en gélatine des 0,25 μ traversés de r Ag, sera fonction de la vitesse moyenne de l'électron lors de la tra-ersée du grain.

Exemple : électron d'énergie initiale 8 keV. Le premier grain sera aversé lorsque l'électron aura une énergie comprise entre 8 keV

et 6 keV, en moyenne sa vitesse sera 4,9 10^9 cm/seconde pour cet
vitesse (cf. tableau I) :

$$\Delta R \text{ gel}/\Delta R \text{ Br Ag} = 3\,102/1\,346 = 2{,}24.$$

Le parcours équivalent à 0,25 μ de Br Ag sera donc $R = 0{,}56$ de gélatine. Le parcours restant sera donc $L' = 1{,}20 - 0{,}56 = 0{,}64$ de gélatine. L'électron traverse en moyenne un second grain. Un ca cul en tout point analogue montre qu'à la sortie de ce second grai l'électron aura un parcours résiduel de 0,10 μ. Sur ce parcours, l'éle tron rencontrera en moyenne 0,20 grain. Au total, un électron d 8 keV rencontrera en moyenne 2,20 grains, ce qui veut dire que su 100 électrons de 8 keV, il y en aura, par exemple, 20 qui traverseron 3 grains et 80 qui n'en traverseront que 2.

Entre 0 et 10 keV, on a obtenu les résultats représentés sur la courb figure 14.

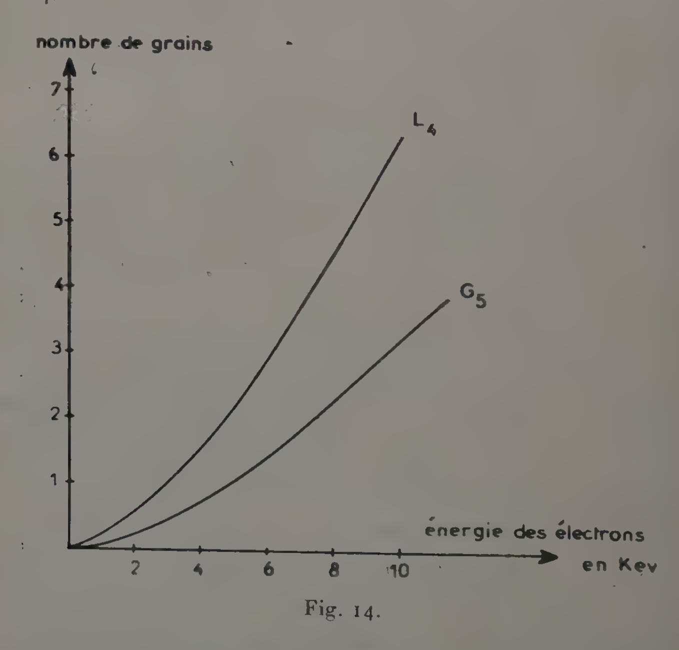


Fig. 14.

Dans le domaine d'énergie considérée $E < 10$ keV, la perte d'éner gie spécifique dans le Br Ag est supérieure à 7 keV/μ, donc plus d 10 fois supérieure au minimum d'ionisation. On peut raisonnablemen admettre que les grains traversés sont effectivement rendus déve loppables. La courbe, figure 14, représente non seulement le nombr de grains traversés en moyenne, mais aussi le nombre de grains rendu développables en moyenne à 1 p. 100 près.

Un calcul en tout point analogue nous a permis de tracer la courbe ombre de grains traversés en fonction de l'énergie des électrons pour émulsion L 4 (fig. 14). A notre connaissance, il existe peu de données latives au seuil de développabilité des grains d'émulsion L 4. On eut toutefois l'estimer légèrement supérieur à celui de la G 5, lui-ême évalué à 220 eV. On peut calculer que le parcours minimum écessaire pour rendre un grain développable est en moyenne de 03 μ, soit un quart du diamètre moyen du grain de l'émulsion L 4. n calcul simple nous montre que la courbe représente le nombre e grains développables à 3 p. 100 près.

d) Relation nombre de grains développables-parcours dans émulsion. — Le diamètre moyen de grains isolés développés a fait objet d'un certain nombre de mesures. Nous avons trouvé une valeur oyenne de l'ordre de 0,55 μ pour la G 5 et de 0,35 μ pour la L 4 [1] ans les plaques pour lesquelles nous présentons les résultats au paraaphe suivant. Nous nous proposons d'évaluer la longueur repréntée par 2 ou plus de grains développés contigus.

Pour la G 5, en admettant que les centres de 2 grains soient en oyenne distants de 0,4 μ, ce qui résulte de la relation $n = 1{,}5 \frac{C}{d} = 2{,}8$, en supposant ces centres fixes au cours du développement, nous ouvons évaluer la longueur totale d'une trace formée de 2 grains, le est de 0,95 μ. En admettant une disposition des grains en réseau néaire et en considérant des traces parfaitement rectilignes, ce calil nous permet d'établir les valeurs suivantes pour la G 5 et la L 4.

Tableau II

	G 5	L 4
1 grain développé	0,55 μ	0,35 μ
2 » »	0,95	0,54
3 » »	1,35	0,73
4 » »	1,75	0,92
5 » »	2,15	1,11
6 » »	2,55	1,30
7 » »	2,95	1,49

Il est certain que ces parcours ne représentent pas les parcours fectifs des électrons dans ces deux émulsions, sauf dans des cas exceponnels. Il convient de tenir compte du scattering important des élecons dans le domaine d'énergie considéré.

(1) Bonetti (9) indique les valeurs de 0,35 μ pour la L 4 et de 0,65 μ pour G 5, vraisemblablement plus fortement développée.

Le problème qui nous intéresse est de déterminer la contributi des électrons δ à l'épaisseur de la trace en fonction de leur énerg Cette contribution n'est pas déterminée par le nombre de grains re dus développables par un électron d'énergie donnée, mais par un pa mètre d'efficacité que nous appellerons portée et qu'il faut évalu Nous désignons par portée pour chaque électron la distance du gra le plus éloigné à la trajectoire de la particule. Pour évaluer cette p tée, nous utilisons :

— un modèle de répartition des grains dans l'émulsion,
— une évaluation statistique globale de la portée à partir de modèle.

Nous adoptons un modèle de répartition dans l'espace en forme réseau cubique. Le grain choisi comme origine des δ occupe le somm commun à 8 cubes élémentaires accolés. La trace est un des axes symétrie quaternaire de cet ensemble, elle rencontre 3 grains. considère un plan de référence, passant par cette trajectoire et para lèle à 2 faces du cube. « L'épaisseur » de la trace est représentée p son aire projective sur ce plan de référence. Deux grains situés s une même normale à ce plan, donnent des contributions équivalent et non différenciables.

Lorsque la trajectoire de l'électron comporte 2 grains (le gra d'origine et un grain voisin), il y a 26 possibilités que nous suppos équivalentes par hypothèse. Les 8 positions situées dans le plan cont nant la trajectoire et perpendiculaires au plan de référence n'appo tent aucune contribution supérieure à celle des grains traversés p la particule. Toutes les 18 autres positions sont équivalentes et repr sentent une contribution à l'épaisseur d'un grain en plus du gra d'origine. La probabilité statistique d'avoir une portée de deux grai est de 69 p. 100.

Lorsque la trajectoire de l'électron comporte 3 grains (le gra d'origine + 2 grains), un tirage statistique nous permet de schém tiser sa trajectoire dans le cube. Sur 100 cas examinés :

— 20 ont une portée de 3 grains (2 grains en plus du grain d'o gine) ;
— 66 ont une portée de 2 grains ;
— 14 n'ont pas une portée supérieure au grain d'origine.

Lorsque la trajectoire de l'électron comporte 4 grains (le gra d'origine + 3 grains), le tirage donne les résultats suivants : s 100 cas examinés :

— 2 ont une portée de 4 grains ;
— 36 ont une portée de 3 grains ;
— 60 ont une portée de 2 grains ;
— 2 n'ont pas une portée supérieure au grain d'origine.

Ce modèle nous permet de démontrer que lorsque le parcours de lectron est supérieur à 2 grains, la portée devient en moyenne infé-ure au parcours linéaire. Ce phénomène est de plus en plus mar-ié à mesure que le nombre de grains développables, c'est-à-dire nergie des électrons augmente. Il faut alors un nombre toujours oissant d'électrons pour atteindre la portée maximum représentée r le parcours rectiligne.

De même, cette évaluation de la portée des électrons nous mon-e que des électrons de même énergie n'auront pas la même effica-té dans les deux émulsions G 5 et L 4, quant à leur contribution l'épaisseur des traces. Prenons un exemple : un électron de 7,5 keV un parcours de 2 grains dans la G 5 et de 4 grains dans la L 4. En ison de l'évaluation statistique précédente, il a 69 p. 100 de chances atteindre le parcours rectiligne maximum qui est de 0,95 μ dans la G 5, ais seulement 2 p. 100 de chances dans la L 4 d'arriver au parcours aximum de 0,92 μ, 36 p. 100 de chances d'atteindre une portée de grains correspondant à 0,73 μ et 60 p. 100 de chances d'atteindre ie portée de 2 grains correspondant à 0,54 μ.

Ce raisonnement nous fait prévoir qu'un même nombre d'électrons énergie égale ne détermineront pas la même largeur dans la G 5 e dans la L 4, en raison non seulement de la différence de dimen-n des grains, mais surtout, en raison de la différence de portée s électrons.

2. **Élaboration d'un modèle de trace se basant sur la répartition spatiale s électrons.** — Nous utilisons un modèle de structure des traces stinguant une partie primaire formée par les grains traversés r la trajectoire de la particule et une partie secondaire formée r les grains rendus développables par les électrons δ. Le modèle répartition en réseau cubique des grains de l'émulsion est discontinu ne peut pas rendre compte à lui seul de la variation continue d'épais-ır observée expérimentalement. Il nous permet néanmoins de cal-ler une épaisseur maximum fonction de l'énergie des δ émis en aque point de la trajectoire de la particule. A vitesse égale de la par-ule incidente, l'énergie maximum des électrons δ est la même, ais leur nombre augmente rapidement avec le Z de la particule. est essentiel de connaître le nombre d'électrons associés à chaque ergie. Il faut un très grand nombre d'électrons ayant un parcours plusieurs grains, pour atteindre la portée maximum possible comme us l'a montré le calcul du paragraphe précédent.

a) Calcul du spectre de rayons δ. — Le nombre de rayons δ r unité de longueur, et d'énergie comprise entre W et W + dW, donné par la formule de Mott (48) :

$$dn = \frac{2\pi NZ^2e^4}{m\beta^2c^2}\frac{dW}{W^2}.$$

TABLEAU III

Nombre de rayons δ d'énergie supérieure à W_0.

β	W_0 = 1 keV			W_0 = 2 keV			W_0 = 3 keV			W_0 = 4 keV			W_0 = 5 keV			W_0 = 6 keV		
	C_6	Ne_{10}	A_{18}	C_6	Ne_{10}	A_{18}	C_6	Ne_{10}	A_{18}	C_6	Ne_{10}	A_{18}	C_6	Ne_{10}	A_{18}	C_6	Ne_{10}	A_{18}
0,03	0	0	0															
0,04	147	279	566	0	0	0												
0,05	174	373	725	31	65	128	0	0	0									
0,06	166	353	738	52	110	230	14	29	62	0	0	0						
0,07	143	313	732	53	117	274	24	48	122	9	18	46	0	0	0	0	0	0
0,08	121	291	688	49	118	280	26	62	147	14	33	78	7	16	38	0,2	5	11
0,09	104	255	615	45	110	264	25	62	149	15	37	89	9	23	55	5	13	31
0,10	86	221	554	38	98	245	22	57	143	14	37	93	10	25	62	6	17	42
0,11	72	192	493	33	88	227	20	53	136	13	35	91	9	25	65	7	18	46
0,12	61	167	448	29	78	210	18	48	128	12	33	88	9	24	63	7	18	48
0,13	53	148	407	24	69	190	15	43	118	11	30	82	8	22	61	6	17	47
0,14	46	129	373	22	61	176	14	38	110	10	27	78	7	20	59	5	16	46

TABLEAU III (*suite*).

β	$W_0 = 7$ keV			$W_0 = 8$ keV			$W_0 = 9$ keV			$W_0 = 10$ keV			$W_0 = 11$ keV			$W_0 = 12$ keV		
	C_6	Ne_{10}	A_{18}	C_6	Ne_{10}	A_{18}	C_6	Ne_{10}	A_{18}	C_6	Ne_{10}	A_{18}	C_6	Ne_{10}	A_{18}	C_6	$N_{10}e$	A_{18}
0,08	0	0	0															
0,09	3	6	15	0,5	1	3	0	0	0	0	0	0						
0,10	4,3	11	28	2,6	7	17	1,2	4	8	0,2	0,5	1	0	0	0			
0,11	5	13,4	35	3,5	9	24	2,4	6,3	16	1,5	4	10	0,8	2	5	0,2	0,5	1
0,12	5	13,5	36	3,8	10,3	27,5	2,8	7,7	21	2,1	5,8	15	1,5	4	11	1	3	7
0,13	4,8	13,3	36	3,7	10,6	29	3	8,3	23	2,4	6,6	18	1,9	5	14	1,4	4	11
0,14	4,6	12,8	37	3,5	10,5	29,5	3	8,3	24	2,4	6,8	19	2	6	16	1,6	4,5	13

En intégrant cette relation différentielle entre les limites W_{min} W_{max}, on obtient le nombre n d'électrons δ émis par unité de longueur

$$n = \frac{\pi N Z^2}{\beta^2}\left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2\left[\frac{mc^2}{W_{min}} - \frac{mc^2}{W_{max}}\right]$$

$$W_{max} = 2mc^2\beta^2 \qquad \text{et} \qquad W_{min} = W_0 \text{ en keV.}$$

Pour l'émulsion Ilford, le nombre d'électrons d'énergie comprise entre W_0 et W_{max}, émis par μ de trajectoire est :

$$n = \frac{5{,}34\ 10^{-5}}{\beta^2} Z^2\left[\frac{510}{W_0} - \frac{1}{2\beta^2}\right]$$

Z représente la charge efficace calculée à partir des courbes de Pappineau (50) jusqu'à Z = 10.

Pour l'argon Z = 18, la charge efficace est évaluée à partir de la relation suivante :

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_A = \left(\frac{dE}{dx}\right)_p \times Z^2,$$

$\left(\frac{dE}{dx}\right)_A$ et $\left(\frac{dE}{dx}\right)_p$ représentent les pertes d'énergie de l'argon et du proton à même vitesse et sont calculées à partir des courbes parcours-énergie. Z^2 = la charge efficace de l'argon à la vitesse considérée.

Les résultats du calcul sont reportés au tableau III.

b) Résultats expérimentaux. — Nous reproduisons figure 15 et figure 16 les courbes représentant l'épaisseur en fonction de β = qui nous serviront pour la discussion du modèle. Pour l'émulsion G

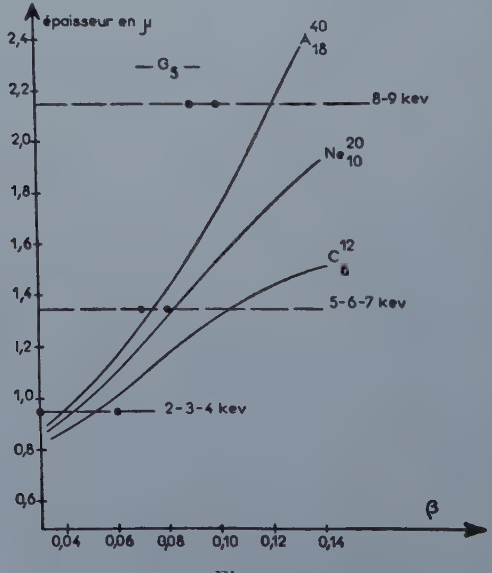


Fig. 15.

omme pour l'émulsion L 4, les ions représentés ont tous été trouvés lans une même plaque. Il n'y a pas lieu de tenir compte d'une différence de développement qui pourrait affecter considérablement les valeurs absolues de l'épaisseur, ainsi que nous l'avons démontré au hapitre II.

Le développement que l'on peut qualifier de classique a été tel qu'il orrespond à un diamètre moyen de grain développé de 0,55 μ pour a G 5 et de 0,35 μ pour la L 4, valeurs que nous avons utilisées pour e tableau II.

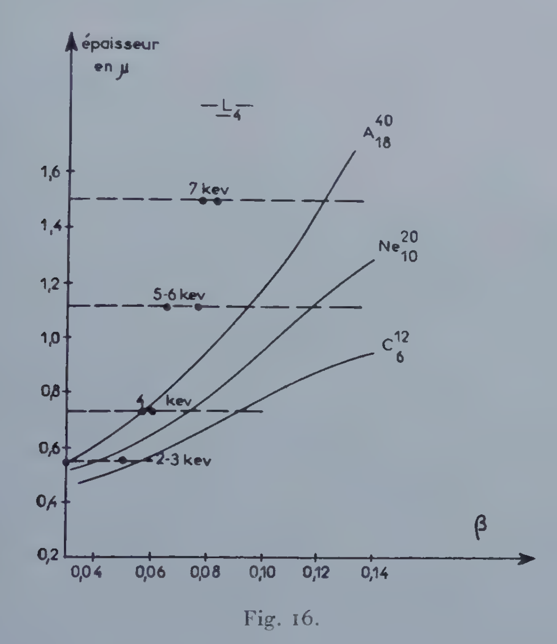


Fig. 16.

c) Prévisions théoriques de l'épaisseur et vérifications expérimentales. — Le modèle que nous venons de décrire, le calcul lu parcours maximum des électrons et de leur portée et le calcul du pectre δ nous permettent d'émettre des prévisions semi-quantitaives pour les dimensions transversales des ions lourds en fonction le leur vitesse.

Pour chaque domaine de vitesse de la particule incidente, les valeurs lu parcours rectiligne maximum des électrons nous permettent de alculer une épaisseur maximum, fonction uniquement de l'énergie les δ. Si leur nombre est suffisant, cette épaisseur sera atteinte pour e domaine de vitesse. Sinon, l'épaisseur ne sera atteinte que lorsque a contribution des électrons d'énergie supérieure sera suffisante.

Plus le parcours des δ, calculé en nombre de grains développable sera grand, plus le nombre de δ nécessaire pour atteindre cette épaisseur maximum sera élevé en raison de leur moindre efficacité géométrique qui est chiffrée par la portée comme nous l'avons démontré plus haut.

Le nombre de δ croît avec le Z de la particule, à vitesse constante. Les ions à Z élevé pourront atteindre l'épaisseur maximum dans le domaine de β prévu. Pour un Z supérieur à une certaine limite, l'augmentation du nombre de δ avec Z ne devra plus apporter de contribution notable à l'épaisseur, et les courbes, épaisseur en fonction de β, devront se resserrer.

Émulsion G 5 : Les δ d'énergie inférieure ou égale à 1 keV ont une probabilité très petite de sortir du grain primaire. Pour $\beta < 0{,}03$ l'épaisseur $e_{max} = 0{,}55\ \mu$.

Les δ de 2 à 4 keV ont un parcours moyen inférieur à 1 grain, mais si leur nombre est élevé, il est possible que ceux qui ont pris naissance dans la gélatine puissent rendre développables des grains situés au voisinage immédiat de la trajectoire de la particule incidente. L'épaisseur de la trace peut atteindre $e_{max} = 0{,}95\ \mu$ correspondant à 2 grains développés de front. Ces δ apparaissent pour $0{,}03 < \beta < 0{,}06$.

Or, $e = 0{,}95\ \mu$ est atteint pour A_{18} à $\beta = 0{,}04$ et Ne_{10} à $\beta = 0{,}045$ et C_6 à $\beta = 0{,}05$, ce qui confirme l'estimation que nous venons de faire.

Les δ de 5 à 7 keV ont un parcours moyen de 1 à 1,5 grain, conduisant à $e_{max} = 1{,}35\ \mu$. Ces δ apparaissent à $\beta = 0{,}07$; à $\beta = 0{,}08$ il n'y a pas de δ d'énergie supérieure à 7 keV.

Or, $e = 1{,}35\ \mu$ est atteint pour A_{18} à $\beta = 0{,}075$ correspondant aux prévisions.

Par contre, $e = 1{,}35\ \mu$ pour Ne_{10} à $\beta = 0{,}083$ et pour C_6 à $\beta = 0{,}135$. Les 33 δ de 5 à 7 keV émis par Ne_{10} à $\beta = 0{,}08$ ne sont pas suffisants pour atteindre e_{max} ainsi que les 46 δ de 5 à 7 keV émis par A_{18} à $\beta = 0{,}07$. Comme nous l'avons calculé plus haut, il n'y a que 69 p. 100 de ces δ qui atteignent la portée maximum.

Les δ de 8 et 9 keV, parcours moyen 2,5 grains, conduisent à $e_{max} = 2{,}15\ \mu$ correspondant à $\beta = 0{,}09$. Mais les 15 δ de 8 et 9 keV émis à cette vitesse par A_{18} ne suffisent pas pour obtenir cette épaisseur ; à $\beta = 0{,}12$, 36 δ d'énergie supérieure à 7 keV (dont 20 d'énergie supérieure à 9 keV) permettent de l'atteindre. Le nombre de δ atteignant la portée maximum est seulement de 20 p. 100.

Émulsion L 4 : Un raisonnement analogue à celui que nous venons de faire pour la G 5 nous conduit aux valeurs suivantes :

— δ d'énergie $\leqslant 1$ keV ; $e_{max} = 0{,}35\ \mu$; $\beta \leqslant 0{,}03$.

— δ d'énergie 2 et 3 keV ; parcours moyen : 0,5 à 1 grain $e_{max} = 0{,}54\ \mu$; $0{,}03 < \beta < 0{,}05$.

Or, e_{max} est atteint pour A_{18} à $\beta = 0{,}03$ et Ne_{10} à $\beta = 0{,}04$ confirmant les prévisions ; C_6 à $\beta = 0{,}055 \sim 40$ δ de 3 et 4 keV ; 30 δ de 2 et 3 keV à $\beta = 0{,}05$ sont insuffisants pour atteindre la portée maximum.

— δ d'énergie 4 keV ; parcours moyen : 1,5 grain ; $e_{max} = 0{,}73\ \mu$; $0{,}055 < \beta < 0{,}063$; e_{max} atteint pour A_{18} à $\beta = 0{,}055$: moins de 60 δ de 4 keV.

Pour Ne_{10} à $\beta = 0{,}06$, 30 δ de 4 keV ne suffisent pas pour atteindre e_{max}, mais à $\beta = 0{,}07$; 48 δ de 4 et 5 keV y parviennent ; e_{max} pour C_6 à $\beta = 0{,}09 \sim 10$ δ de 4 keV et 15 δ d'énergie supérieure allant jusqu'à 9 keV.

— δ d'énergie 5 et 6 keV ; parcours moyen : 2,5 grains ; $e_{max} = 1{,}11\ \mu$; $0{,}065 < \beta < 0{,}075$.

Pour A_{18} à $\beta = 0{,}07$, il y a 46 δ de 5 et 6 keV dont l'efficacité est insuffisante. En effet, le tirage nous a montré que 20 p. 100 seulement de ces δ atteignent le parcours maximum de 2,5 grains. A $\beta = 0{,}095$; 55 δ de 5 et 6 keV et 35 δ de 7 à 11 keV permettent d'atteindre $e = 1{,}11\ \mu$.

— δ d'énergie 7 keV ; parcours moyen : 3,5 grains ; $e_{max} = 1{,}49\ \mu$; $\beta = 0{,}08$.

Les 11 δ de 7 keV émis par A_{18} à cette vitesse sont insuffisants pour atteindre cette valeur. A $\beta = 0{,}12$, A_{18} émet 12 δ de 7 keV et 36 δ d'énergie comprise entre 8 et 15 keV, dont la contribution à l'épaisseur est prépondérante.

Les points portés sur les figures 15 et 16, représentant les courbes expérimentales relatives à la L 4 et à la G 5, correspondent au domaine de vitesse pour lequel il n'y a pas d'électrons d'énergie supérieure à celle qui détermine les différents e_{max}.

Nous constatons que pour $\beta = 0{,}07$, l'épaisseur de A_{18} dans la G 5 est inférieure de 0,05 μ à e_{max}, et dans la L 4, elle est inférieure de 0,25 μ à e_{max}.

De même à $\beta = 0{,}08$; G 5 $\Delta e_{max} - e\ A_{18} = -0{,}05\ \mu$; L 4 $\Delta e_{max} - e\ A_{18} = 0{,}56\ \mu$.

Cette différence de comportement vis-à-vis d'électrons de même énergie peut s'expliquer pour les deux émulsions par les considérations géométriques que nous avons faites précédemment. D'une part, la plus petite dimension des grains de la L 4 permet une meilleure discrimination des électrons par leur parcours (voir courbe, fig. 14). D'autre part, à énergie égale, le nombre supérieur de grains du parcours dans la L 4 exige un nombre plus grand d'électrons pour atteindre le parcours linéaire maximum en raison de la moindre efficacité géométrique de ces électrons, chiffrée par la portée. Nous vérifions l'hypothèse faite précédemment. Il s'y ajoute une moindre sensibilité intrinsèque de la L 4 par rapport à la G 5.

En conclusion, le modèle que nous avons établi nous a permis de

faire des prévisions semi-quantitatives de l'épaisseur des traces. Ce prévisions ont été vérifiées expérimentalement. Il nous a permis sur tout d'expliquer une différence très significative entre l'émulsion G et l'émulsion L 4.

3. **Preuves expérimentales de la dualité de structure des traces d'ion lourds.** — La différence entre la partie primaire et la parti

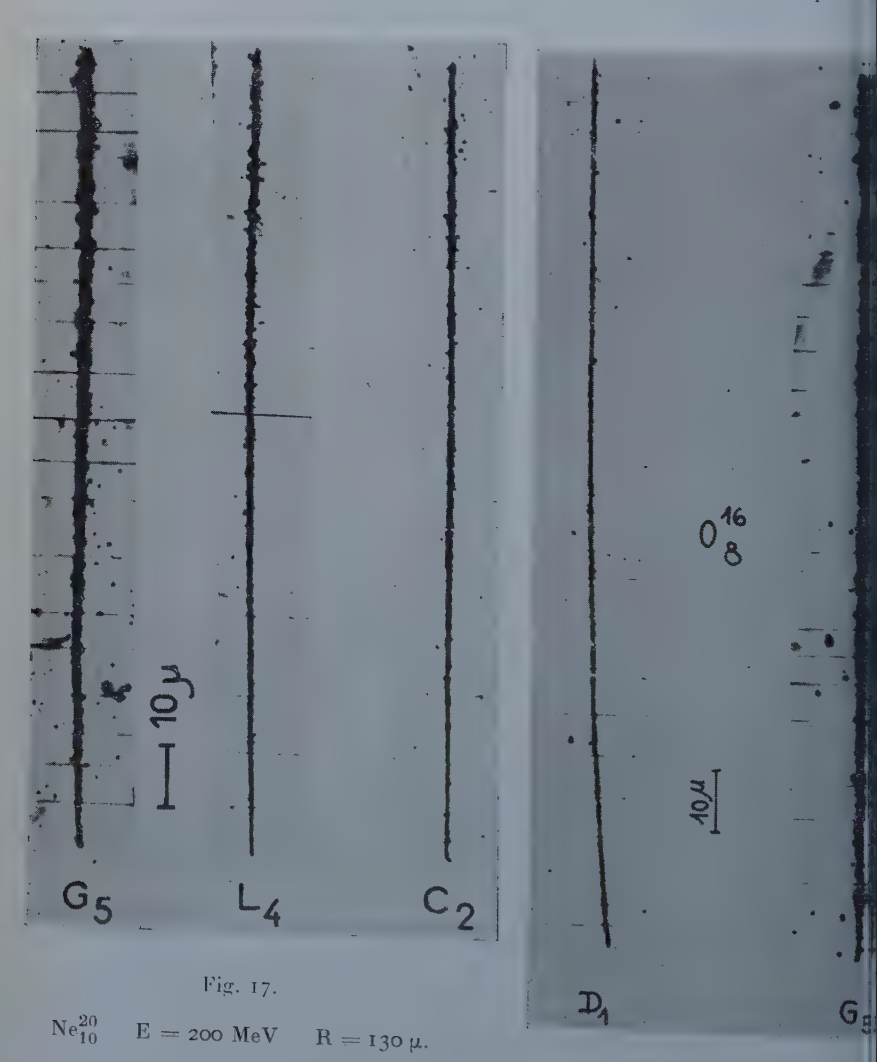


Fig. 17.

Ne^{20}_{10} E = 200 MeV R = 130 μ.

Fig. 18.

secondaire des traces d'ions lourds est déterminée par la différence entre les énergies dissipées à l'intérieur des grains de Br Ag appartenant à ces deux parties. Comme nous l'avons signalé au début du chapitre II, ces deux parties sont enregistrées partiellement ou intégralement, selon la sensibilité des émulsions utilisées.

A) On peut classer les émulsions ionographiques selon leur sensibilité aux électrons, c'est-à-dire, selon leur aptitude à enregistrer l'ensemble des deux parties primaires et secondaires.

1) Les émulsions du type Ilford G 5 et L 4 enregistrent les électrons au minimum d'ionisation. Elles diffèrent par le diamètre moyen de leurs grains vierges [0,27 μ, G 5 ; 0,13 μ, L 4 (40)] et par la sensibilité intrinsèque des grains de l'émulsion qui pour la L 4 est légèrement inférieure à celle de la G 5. C'est la sensibilité aux électrons de toute énergie qui conditionne l'aspect d'une trace d'ion lourd dans ces deux émulsions. La figure 17 représente des traces de Ne_{10} enregistrées dans les émulsions G 5 et L 4. L'amincissement des traces bien visible dans les deux cas est dû à la variation du spectre des δ émis qui est intégralement enregistré. La différence d'épaisseur entre les deux traces est due, en partie, à la taille des grains et, en partie, à la différence de portée pour des électrons de même énergie dans les deux émulsions, qui est fonction, elle-même, du nombre de grains traversés, comme nous l'avons démontré plus haut.

2) L'émulsion Ilford C 2 a une sensibilité bien inférieure à celle de la G 5 et de la L 4. Elle n'enregistre, sous forme de traces visibles, que des électrons d'énergie inférieure à 30 keV. Le diamètre moyen de ses grains vierges est de 0,16 μ, légèrement supérieur à celui de la L 4. Une trace de Ne_{10} enregistrée dans la C 2 (fig. 17) présente un amincissement moins grand que dans la L 4 en raison de la moindre sensibilité de la C 2.

3) L'émulsion Ilford D 1 n'enregistre pratiquement que la partie primaire de la trace et les électrons très nombreux de

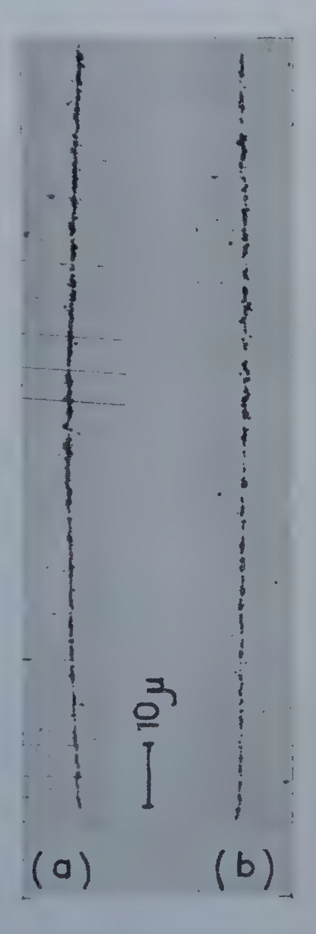


Fig. 19.

Ne_{10}^{20} E = 200 MeV
R = 130 μ.

très faible énergie. La figure 18 représente une trace de O_8 dans la G 5 et dans la D 1. On ne décèle presque plus d'amincissement dans le cas de la D 1. Le diamètre moyen des grains vierges de la D 1 est de 0,11 μ. Cette émulsion n'est plus fabriquée à l'heure actuelle. Elle est remplacée par l'émulsion K_0 ($d = 0{,}20$ μ) dont la sensibilité est encore inférieure. Elle n'enregistre pas les δ. Nous étudierons les émulsions peu sensibles du type K_0 au chapitre IV.

B) La différence entre partie primaire et secondaire peut encore être démontrée par le sous-développement des traces enregistrées dans une émulsion sensible (G 5) à l'aide d'un révélateur discriminant. Il paraît raisonnable d'admettre que la période d'induction du développement de l'image latente des grains de la partie primaire soit plus courte que celle des grains traversés par les δ seulement. Un sous-développement par dilution et par abaissement de température devrait permettre de saisir ce phénomène, en arrêtant le développement avant l'apparition de la partie secondaire (18).

Le sous-développement à l'aide de l'amidol ne permet pas d'atteindre ce stade dans des conditions reproductibles. Nous avons choisi un révélateur au glycin pour ces expériences. La figure 19 *a* montre la trace d'un ion Ne_{10} de 200 meV dans une émulsion G 5, sous-développée par dilution et abaissement de température. La variation de la dimension transversale est faible, la partie lacunaire développée provient essentiellement de la partie primaire de la trace, mais il n'a pas été possible d'éliminer totalement la partie secondaire.

Un révélateur discriminant qui développe sélectivement les germes d'image latente en fonction de leur taille, nous a donné un résultat plus net. Nous avons utilisé un révélateur à l'oxalate ferreux à un potentiel redox élevé (— 225 mV) correspondant à une bonne discrimination entre traces α et β selon H. Braun (10). La trace de Ne_{10} représentée (fig. 19 *b*) est complètement lacunaire, avec la partie primaire nettement prépondérante.

Seuls, les grains ayant reçu suffisamment d'énergie pour que les germes atteignent une certaine taille sont développés. Il est fort probable que non seulement les grains traversés par la particule primaire satisfaisant cette condition, soient développés, mais aussi les grains ayant reçu par de nombreux impacts δ une énergie équivalente ainsi que le montre le cliché.

CHAPITRE IV

Applications pratiques aux problèmes de discrimination

I. **Évaluation des fluctuations statistiques.** — La connaissance des fluctuations statistiques est d'une importance capitale pour l'interprétation des mesures portant sur une trace isolée.

1) Nous avons examiné la fluctuation totale de l'épaisseur d'un ronçon de trace, situé à une distance quelconque de l'extrémité, pour o traces de C_6, enregistrées dans une émulsion G 5 et mesurées à l'aide les trois méthodes décrites dans le chapitre premier.

La fluctuation est évaluée, en valeur relative, par le rapport :

$$\frac{e_{max} - e_{min}}{e_{moyen}}.$$

Des tronçons de 5 μ mesurés par microphotographie, présentent les fluctuations de 30 p. 100.

Des tronçons de 12,7 μ mesurés par photométrie : 42 p. 100.

Des tronçons de 4 μ mesurés à l'aide du poohstrolino : 25 p. 100.

On peut admettre que la valeur nettement supérieure des fluctuaions des mesures photométriques est due au fait que le photomètre ne discrimine pas les grains de voile très voisins de la trace. Cet effet est surtout marqué pour des plaques ayant un voile assez intense comme celle que nous avons utilisée pour cette série de mesures.

Les fluctuations sont plus importantes, lorsque le développement est plus fort pour un même type d'ion, enregistré dans une émulsion G 5 et mesuré par microphotographie.

La valeur moyenne des fluctuations est plus faible pour les émulsions à grains fins :

G 5 = 30 p. 100
L 4 = 20 »
C 2 = 25 »

Ces fluctuations sont toujours très grandes et risquent de compromettre les tentatives de discrimination. Elles peuvent s'expliquer par le caractère hétérogène des émulsions et par des variations dans la portée du spectre δ.

Quelle que soit l'émulsion employée, il est impossible, en raison de ces fluctuations, d'identifier une trace d'ion lourd par une mesure unique d'épaisseur en fonction du parcours résiduel R.

2) En pratique, il est intéressant de savoir de combien une courbe $e = f(R)$ obtenue à partir d'une trace unique, peut s'écarter de la courbe moyenne, sans cesser d'appartenir au même Z. En effet, l'utilisateur trace pour chaque ion mesuré, une courbe représentant l'épaisseur e en fonction du parcours résiduel R, à partir des points correspondant à chaque tronçon. C'est l'écart maximum autour de la courbe moyenne qui lui permet de déterminer la nature de la particule.

Nous avons tracé les courbes : $e = f(R)$ pour tous les ions mesurés

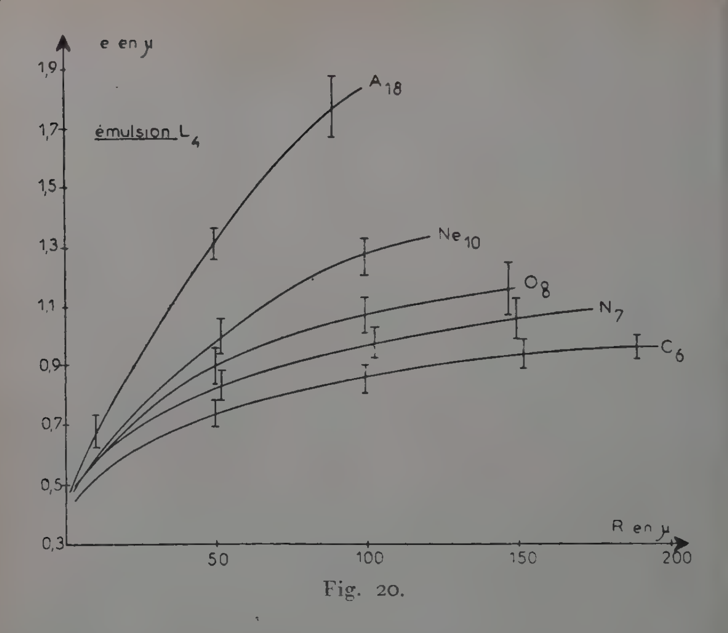


Fig. 20.

et avons déterminé leur écart maximum. C'est cet écart qui est porté sur les figures 11, 20 et 21 de part et d'autre des courbes représentant la valeur moyenne. Cet écart maximum n'est pas le même pour tous

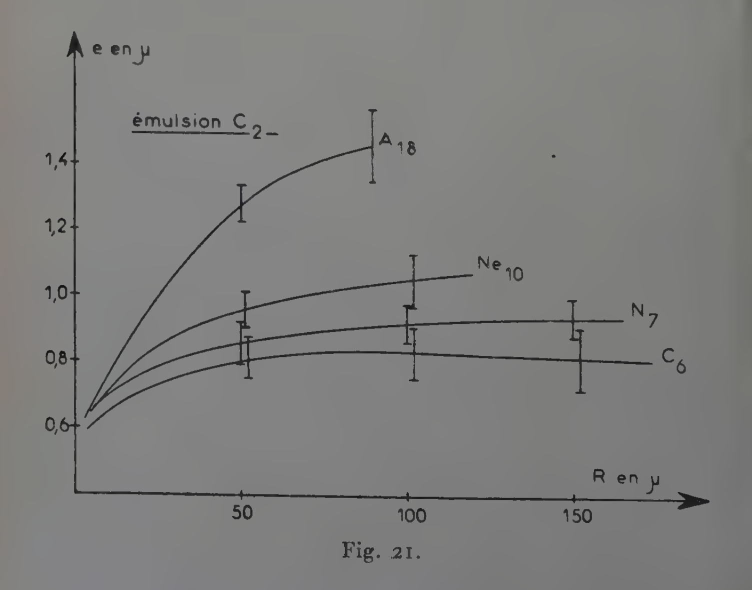


Fig. 21.

es ions, il augmente, en général, avec le Z de la particule et avec le parcours résiduel. De même, un développement plus fort entraîne une augmentation de l'écart maximum (voir fig. 11 et 22).

L'écart maximum est plus petit pour les émulsions à grains fins du type L 4, ainsi qu'il fallait s'y attendre.

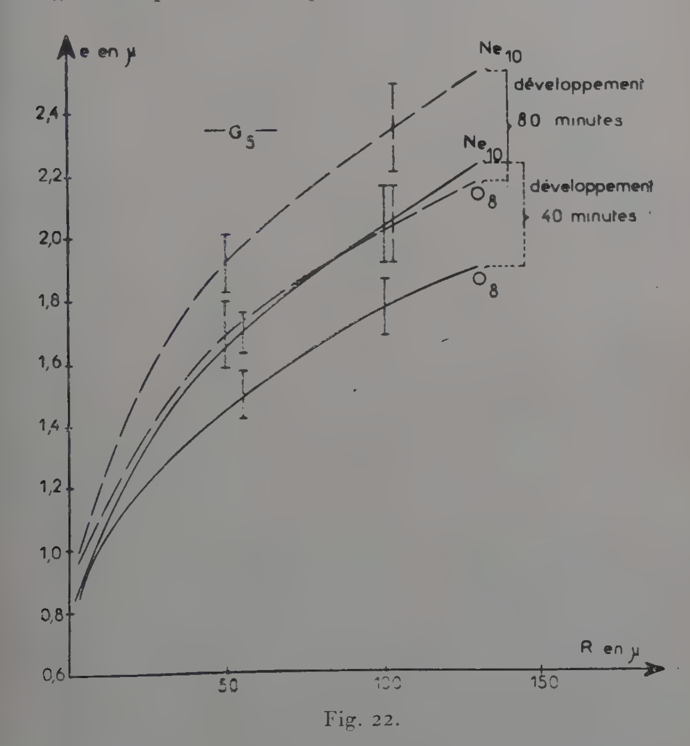


Fig. 22.

3) L'évaluation de l'épaisseur se fait à partir d'une mesure de surface pour la microphotographie. Il nous a paru intéressant d'examiner si l'aire projective totale de la trace à partir de R = 0 pouvait constituer un bon paramètre de discrimination. Nous avons tracé les courbes représentant l'aire projective totale en fonction du parcours résiduel (fig. 23 et 24).

Les fluctuations diminuent en valeurs relatives, lorsque le parcours résiduel augmente, mais la séparation des courbes représentant les différents ions est du même ordre que celle des courbes représentant l'épaisseur en fonction du parcours.

On peut donc indifféremment utiliser l'épaisseur moyenne ou l'aire totale en fonction du parcours résiduel comme paramètre de discrimination.

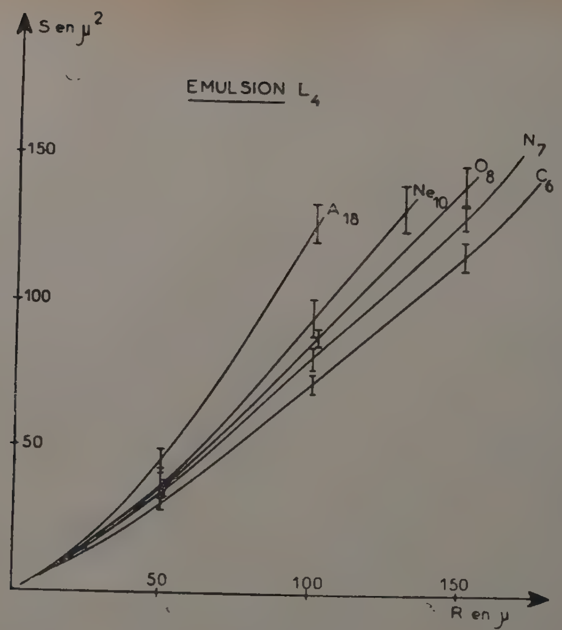

S en μ²
EMULSION L₄
150
100
50
50
100
150
R en μ
A₁₈
Ne₁₀
O₈
N₇
C₆

Fig. 23.

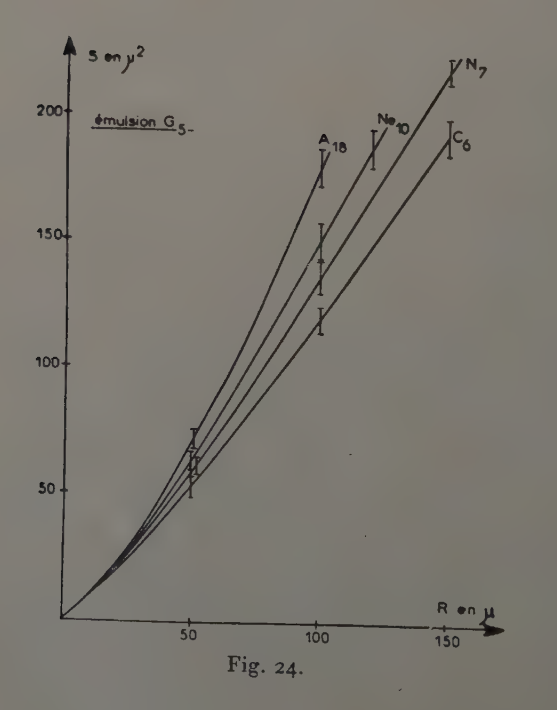

S en μ²
émulsion G5-
200
150
100
50
50
100
150
R en μ
A₁₈
Ne₁₀
N₇
C₆

Fig. 24.

II. Choix de l'émulsion en fonction des Z examinés. — 1. Les nulsions sensibles L 4 et G 5. — Nous avons reproduit fig. 11 et 20 les ourbes moyennes d'épaisseur en fonction de R pour C_6, N_7, Ne_{10} et $_{12}$ dans la G 5 et la L 4. L'examen de ces courbes nous montre que écart entre les courbes moyennes est supérieur pour l'émulsion G 5 ans tous les cas. Mais cet écart est compensé par de plus grandes uctuations, de telle sorte qu'à partir de N_7, la séparation entre les ifférents ions semble équivalente pour les deux émulsions, tout au noins pour le degré de développement considéré.

Par contre, la séparation C_6 — N_7 est nettement meilleure dans le as de la G 5, pour laquelle il est déjà possible de les discriminer sur n parcours de 50 μ, compte tenu des fluctuations ; dans la L 4, il aut attendre un parcours de 80 μ au minimum pour que ces deux roupes de courbes soient séparés. Ce résultat nous incite à recomman- er l'émulsion G 5 pour les ions de $Z < 7$.

Nous avons reproduit fig. 21 les courbes $e = \varphi(R)$ pour l'émulsion $_2$. Elles ne présentent pas d'intérêt pratique pour la discrimination ans ce domaine de Z.

Une augmentation du degré de développement augmente l'écart ntre les courbes moyennes, relatives aux différents ions, mais aug- nente aussi les fluctuations autour de ces différentes courbes, ainsi ue nous pouvons le constater, figure 11, pour C_6 et N_7 et figure 22, our O_8 et Ne_{10}. Ces ions ne proviennent toutefois pas de la même laque et les plaques n'ont pas été traitées simultanément.

Nous ne pouvons pas en tirer de conclusions définitives, quant à intérêt d'un développement plus poussé.

Il nous a paru intéressant de trouver un critère permettant de déter- niner le degré de développement des plaques, afin de pouvoir compa- er des résultats émanant de plaques différentes. L'étude du dévelop- ement des traces α (voir chap. II) nous a incités à les utiliser à cette n. Il est, en effet, très facile d'ajouter des traces α du Po à toutes les laques sans les détériorer avant leur développement. L'épaisseur de es traces α, reportées sur la courbe 1, figure 5, permet de déterminer degré de développement de la plaque. Quelques essais effectués sur os plaques G 5 ont vérifié cette hypothèse.

Épaisseur des traces α, contenues dans la plaque représentée par la ourbe 1 (fig. 8) : $e_\alpha = 0{,}74$ μ. Cette valeur correspond à un dévelop- ement de 40 minutes à l'amidol (voir fig. 5), ce qui est conforme à réalité.

e_α courbe 1 (fig. 9) = 0,61 μ ; temps de développement : 5 minutes (voir fig. 5).

e_α courbe 2 (fig. 9) = 0,69 μ ; temps de développement : 8 minutes (voir fig. 5).

La différence entre les deux temps de développement com- orte ≃ 15 minutes, ce qui est conforme à la réalité.

2. **Les émulsions non sensibles aux électrons K_0, K-1, K-2.** — Il
diamètre moyen des grains vierges de ces émulsions est de 0,21 μ (40
Leur sensibilité, indiquée par la perte d'énergie nécessaire pour ren

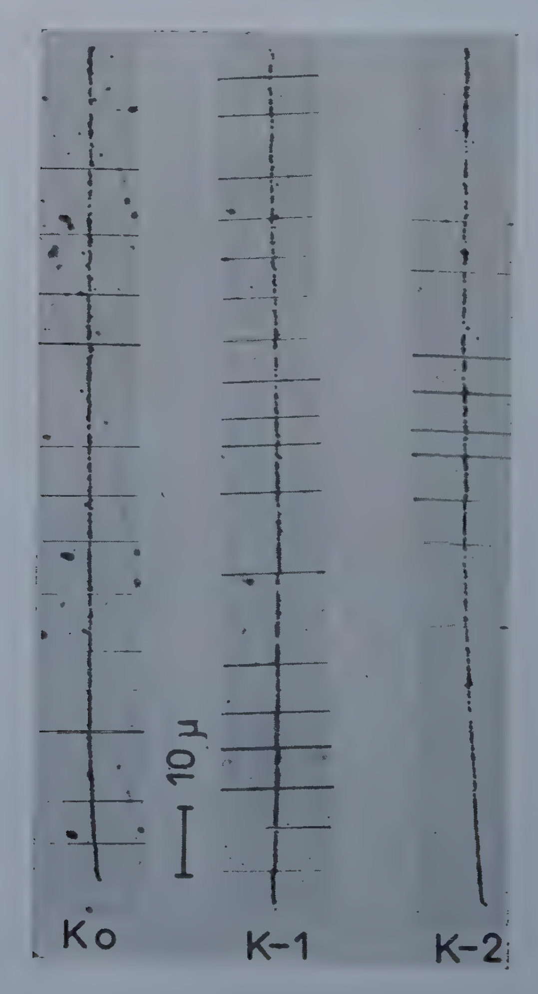


Fig. 25.

Ne_{10}^{20} E = 200 MeV R = 130 μ.

dre un grain développable, va en diminuant de K_0 à K-2. On doit
s'attendre à la disparition totale de la partie secondaire de la trace,
due aux électrons δ. La figure 25 montre un exemple des résultats

obtenus. Il s'agit d'ions Ne_{10} de 200 MeV, enregistrés respectivement dans les émulsions K_0, K-1 et K-2, développées à l'amidol. On constate dans les trois cas que la trace est lacunaire à son entrée dans l'émulsion, que la densité des grains croît régulièrement et que les grains finissent par devenir jointifs, la partie terminale de la trace étant continue. Cet aspect rappelle celui des traces dues aux particules légères. L'allure de la variation de la granularité est certainement liée à la variation de la perte d'énergie spécifique $\frac{dE}{dx}$.

a) Évaluation des pertes d'énergie spécifique. — Le $\frac{dE}{dx}$ total peut être calculé, d'une part, à partir des relations parcours-énergie expérimentales par dérivation graphique des courbes, opération assez délicate, et, d'autre part, à partir du $\frac{dE}{dx}$ d'un proton de même vitesse en multipliant cette valeur par le carré de la charge efficace de l'ion à la vitesse considérée. Nous utilisons les valeurs de Z efficaces proposées par Papineau (50) pour $Z < 10$.

Cette perte d'énergie ne contribue pas intégralement à l'ionisation dans la partie primaire de la trace ; en effet, une partie de l'énergie dissipée est communiquée à des électrons qui acquièrent une énergie suffisante pour provoquer de l'ionisation en dehors du domaine de la trace primaire. Phénoménologiquement, on peut dire que les électrons recevant une faible énergie, c'est-à-dire, la grande majorité, ne provoquent de l'ionisation que dans la trace primaire, alors que les électrons recevant une plus grande énergie ($E > 5$ keV) ne cèdent qu'une partie plus faible de leur énergie dans la partie primaire.

L'ionisation due aux électrons d'énergie intermédiaire se partage entre la partie primaire et la partie secondaire de la trace. Ce phénomène de partage étant continu, il est arbitraire de fixer des limites à ces énergies électroniques. Il semble assez raisonnable d'admettre au vu des relations parcours-énergie et énergie-grains développés, que des électrons d'énergie $E < 2$ keV ne contribuent qu'à former la trace primaire. En adoptant cette limite, on sous-estime légèrement la perte d'énergie spécifique, que nous appelons primaire. Si nous adoptons la limite $E < 5$ keV, on risque de la surestimer.

Désignons par η, la limite choisie pour le transfert d'énergie. La probabilité d'avoir un transfert d'énergie compris entre Q et $Q + dQ$ a une section efficace différentielle de $d\sigma = \frac{2\pi z^2 e^4 dQ}{mv^2 Q^2}$. Le calcul de cette section est légitime dans la mesure où η est grand par rapport aux énergies de liaison des électrons atomiques, ceux-ci peuvent alors être considérés comme libres ; par ailleurs, η ne doit pas être trop grand par rapport aux dimensions atomiques, de sorte que la particule chargée incidente puisse être considérée comme ponctuelle. Par

intégration de $d\sigma$ sur tous les transferts possibles, on obtient la pert d'énergie par chocs $Q > \eta$.

$$\frac{dE}{dx} Q > \eta = \frac{2\pi z^2 e^4 NZ}{mv^2} \text{Log} \frac{2mv^2}{\eta}.$$

NZ représente le nombre d'électrons par centimètre cube du milie traversé ; z, la charge efficace de l'ion.

La différence entre $\frac{dE}{dx}$ total et $\frac{dE}{dx}$ $Q > \eta$ donne $\frac{dE}{dx}$ primaire. Dans l cas de l'émulsion nucléaire Ilford :

$$\frac{dE}{dx} Q > \eta = 0{,}061 \frac{z^2}{\beta^2} \text{Log}_{10} \frac{2mv^2}{\eta}$$

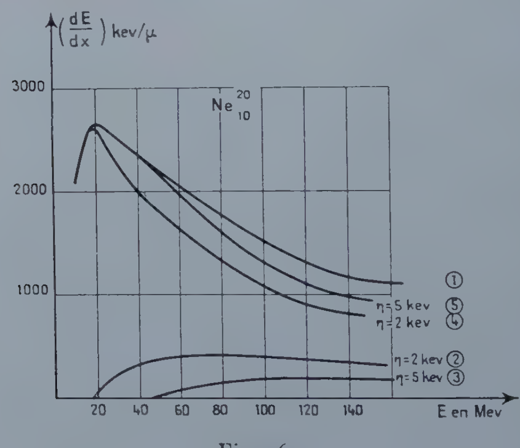


Fig. 26.

$\frac{dE}{dx}$ est exprimé en keV/μ. Dans le cas du Ne_{10}, on a représenté le pertes d'énergie en keV/μ, en fonction de l'énergie en MeV (fig. 26) Courbe 1 : $\frac{dE}{dx}$ total ; courbe 2 : $\frac{dE}{dx}$ $Q > 2$ keV ; courbe 3 : $\frac{dE}{dx}$ $Q > 5$ keV courbe 4 : $\frac{dE}{dx}$ primaire avec la limite $\eta = 2$ keV ; courbe 5 : $\frac{dE}{dx}$ primair avec la limite $\eta = 5$ keV.

On observe sur ces courbes que le $\frac{dE}{xd}$ primaire diffère peu du $\frac{dE}{dx}$ tota et que l'influence du choix de la limite η est peu importante. Nou avons utilisé ce calcul du $\frac{dE}{dx}$ primaire pour examiner les possibilité de discrimination entre ions lourds de types différents dans lesému sions à faible sensibilité.

Différentes grandeurs sont liées à cette perte d'énergie : la densit

des grains, des amas de grains ou des lacunes, la distribution des longueurs des amas ou des lacunes. Chacune de ces grandeurs peut théoriquement servir à identifier la nature de la particule incidente. Il convient de rechercher celle qui apparaît comme la plus satisfaisante.

b) Application a la discrimination. — Dans une phase préliminaire nous nous sommes attachée à rechercher un paramètre facile à évaluer. La longueur l de la partie terminale continue nous a semblé pouvoir constituer ce paramètre. On remarque sur les courbes, figure 26, que la variation de $\frac{dE}{dx}$ primaire est très rapide, ce qui laisse prévoir une localisation assez nette du début de cette partie continue.

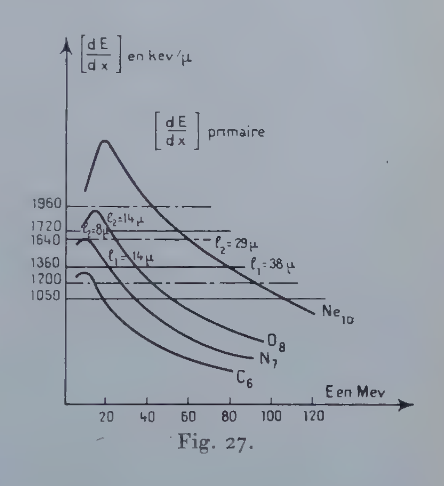


Fig. 27.

En fait, l'examen à l'aide du microscope d'un très grand nombre de traces nous a montré qu'il était difficile de trouver un critère reproductible pour fixer le début de cette partie continue. La longueur des amas croît assez régulièrement, et il paraît préférable de choisir comme critère, l'apparition de la première lacune de longueur supérieure à 0,5 μ. Ce critère est sensible au degré de développement et au degré d'effacement spontané (fading), qui peut devenir important pour ce type d'émulsion. Les mesures effectuées sur deux lots de plaques exposées et traitées séparément ont confirmé ces hypothèses.

La première série de ces plaques a donné les résultats suivants :

l Ne $= 38{,}3\ \mu \pm 6\ \mu$ représente la moyenne de 150 mesures avec une déviation standard $\sigma = 6\ \mu$. En reportant cette valeur sur la courbe Ne_{10}, figure 27, on constate que le début de la longueur continue correspond à un $\frac{dE}{dx}$ primaire de 1 360 keV/μ. La base de l'histogramme est très grande et indique de grosses fluctuations. Elle s'étend de :

$$l = 25\ \mu \left[\frac{dE}{dx_{\text{prim}}} = 1\,720\ \text{keV}/\mu\right] \quad \text{à} \quad l = 55\ \mu \left[\frac{dE}{dx_{\text{prim}}} = 1\,050\ \text{keV}/\mu\right].$$

Ces valeurs reportées sur les courbes de la figure 27 permettent les prévisions suivantes : Pour N_7 : $l = 14\ \mu$. Pour C_6 : $l = 0$ avec des fluctuations de l'allant jusqu'à $l = 11\ \mu$.

Les mesures expérimentales ont donné les résultats suivants :

Pour N_7 : $l = 11{,}4\ \mu \pm 3\ \mu$. Pour C_6 : $l = 0$ en moyenne.

La deuxième série de plaques a donné des valeurs différentes :

l $Ne_{10} = 28{,}7\ \mu$, ce qui correspond à $\frac{dE}{dx}$ primaire de 1 640 keV/μ. La base de l'histogramme, très large elle aussi, s'étend de :

$$l = 19\,\mu \left[\frac{dE}{dx}_{\text{prim}} = 1\,960 \text{ keV}/\mu\right] \quad \text{à} \quad l = 44\,\mu \left[\frac{dE}{dx}_{\text{prim}} = 1\,200 \text{ keV}/\mu\right]$$

Ces valeurs permettent les prévisions suivantes : pour O_8 : $l = 14\ \mu$. Pour N_7 : $l = 8\ \mu$. Pour C_6 : $l = 0$ avec des fluctuations allant jusqu'à $l = 9\ \mu$.

Pour A_{18}, $\frac{dE}{dx}$ primaire à 320 MeV, c'est-à-dire 80 μ de parcours résiduel, est de 2 376 keV/μ. Quelques traces d'Argon trouvées dans ces émulsions nous ont permis de vérifier cette prédiction : $l > 80\ \mu$.

Les mesures expérimentales ont donné les résultats suivants : O_8 $l = 10{,}7\ \mu$. N_7 : $l = 7{,}7\ \mu$. C_6 : $l = 0$ avec des fluctuations allant jusqu'à $l = 9\ \mu$. Ces valeurs sont à nouveau en concordance avec les prévisions théoriques, mais différentes des premières.

Ceci peut s'expliquer par une différence de développement et peut-être par des variations de sensibilité de la plaque, d'une part, et, d'autre part, par le choix du critère qui n'est pas suffisamment objectif.

Les émulsions K-1 et K-2 ont donné des résultats peu reproductibles.

Ces résultats nous ont amenée à choisir un paramètre moins difficile à définir : *le comptage du nombre de lacunes*. Nous comptons toutes les lacunes quelles que soient leurs dimensions, par cellules de différente longueur, dont l'origine coïncide avec la fin de la trace dans l'émulsion. Les résultats relatifs à l'émulsion K_0 sont représentés sous forme de courbes.

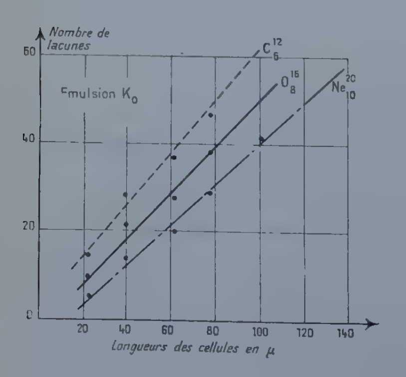


Fig. 28.

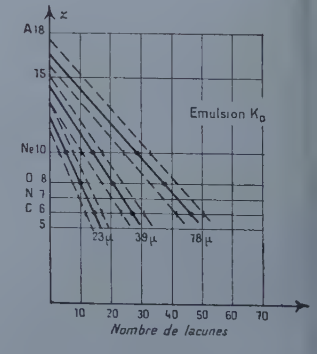


Fig. 29.

La courbe, figure 28, représente le nombre moyen de lacunes en fonc-ion de la longueur de la cellule pour C_6, O_8 et Ne_{10}. Les points relatifs à chaque Z s'alignent sur 3 droites, qui sont pratiquement parallèles. On voit d'après ces courbes qu'il est inutile d'augmenter la taille des ellules, la discrimination ne s'améliore pas. Les deux lots de plaques que nous avons mentionnés précédemment ont donné des résultats omparables.

La courbe, figure 29, représente le nombre de lacunes en fonction le Z pour des cellules de taille croissante. La déviation standard σ de la distribution du nombre de lacunes constitue la marge d'erreur eprésentée sur la courbe. En extrapolant la droite correspondant à a cellule de 78 μ, nous voyons que $n = 0$ pour $Z \geqslant 16$; un certain nombre de traces d'Argon ($Z = 18$) de 95 à 100 μ de parcours dans ette émulsion K_0, nous ont permis de vérifier cette extrapolation.

Cet ensemble de courbes permet à l'expérimentateur de discriminer es ions dans ce domaine de charge avec une incertitude d'une unité. On voit que 23 μ de parcours constituent une longueur suffisante pour liscriminer des ions de $Z < 12$. Si l'expérimentateur a des longueurs le traces supérieures à sa disposition, il peut identifier des Z de valeur plus élevée. Des comptages sur des cellules de longueur croissantes, par exemple : 23, 39 et 78 μ permettent par recoupement de réduire l'incertitude sur Z.

Les résultats obtenus par la même méthode à l'aide d'émulsion K-2 sont moins satisfaisants. La séparation entre les différents Z est moins bonne. La diminution de sensibilité de la K-2, par rapport à la K_0 ne se traduit pas forcément par une augmentation du nombre de acunes, mais probablement aussi par une augmentation de la longueur les lacunes. Ce serait alors ce paramètre qui devrait être examiné.

Quelques comptages de lacunes sur l'émulsion K-1 ont donné des résultats fort peu différents de ceux obtenus sur K_0.

CONCLUSION

Ce travail nous a permis d'obtenir un certain nombre de résultats que nous résumons brièvement ici.

1. L'étude systématique de quatre procédés de mesure d'épais-eur de trace a démontré que les mesures réalisées à l'aide du poohs-rolino, de la microphotographie et du photomètre de Della Corte, taient comparables avec toutefois de légères différences en valeurs bsolues.

Nous avons prouvé qu'on devait éviter l'utilisation du micromètre

à fil, en raison de son manque d'objectivité et du nivellement qu'il introduit dans les mesures.

2. Nous avons modifié l'utilisation du poohstrolino en le munissant d'un système d'enregistrement automatique qui réalise un gain de temps appréciable (de l'ordre de 30 p. 100). La méthode microphotographique a été simplifiée et perfectionnée, grâce à l'utilisation d'un oculaire à fente mobile.

3. Nous avons démontré la très grande importance de l'influence du développement sur la dimension transversale des traces d'ions. Elle peut dépasser l'influence du Z, ce qui rend très difficile la comparaison de résultats obtenus sur des plaques ayant subi des traitements photographiques différents.

4. Nous avons prouvé que la correction de développement ne peut pas se ramener a une translation des courbes $e = f(R)$. Ce fait a été interprété à partir du mécanisme du développement.

5. L'étude du développement physique des émulsions ionographiques nous a permis de mettre au point une technique de discrimination entre les traces α et les tritons de la réaction Li_6 (n, α) t. La discrimination particule-voile γ est améliorée par rapport au développement chimique normal ; un voile γ de 30 rœntgens paraît être la limite pour une bonne visibilité des traces.

6. Nous avons apporté un ensemble de preuves concernant la dualité de structure des traces (partie primaire représentant la trajectoire de la particule et partie secondaire due à la contribution apportée par les rayons δ) par leur enregistrement dans des émulsions de sensibilité décroissante et par l'utilisation de révélateurs discriminants.

7. Un calcul semi-théorique nous a permis d'évaluer le parcours des électrons de faible énergie (1 à 10 keV) et le nombre de grains rendus développables par ces électrons dans les émulsions G 5 et L 4 ainsi que leur répartition spatiale.

8. Nous avons émis des prévisions quantitatives pour l'épaisseur des traces en fonction de $\beta = \frac{v}{c}$ à partir du calcul du spectre des δ émis par les ions et de l'évaluation de la contribution de ces δ à l'épaisseur à l'aide d'un modèle de répartition des grains dans l'émulsion et du parcours calculé précédemment. Ces prévisions sont vérifiées par les courbes expérimentales et rendent compte des différences constatées entre la réponse des deux émulsions L 4 et G 5.

9. L'examen des fluctuations statistiques des mesures nous a montré que l'on pouvait indifféremment utiliser la variation d'épaisseur de la trace ou sa surface totale comme paramètre de discrimination.

D'autre part, ces considérations statistiques montrent que l'émulsion G 5 est plus favorable à la discrimination pour les $Z < 7$. Au-delà de cette valeur de Z, les deux émulsions donnent des résultats comparables.

10. L'étude de l'influence du développement sur l'épaisseur des traces α du Po nous a conduit à les utiliser comme contrôle du degré de développement.

11. Le comptage des lacunes en fin de parcours de traces d'ions de Z = 6 à Z = 18, enregistrées dans des émulsions à faible sensibilité du type K_0, K-1, K-2, permet leur identification à une unité de charge près.

BIBLIOGRAPHIE

(1) M. Abribat. — *Chimie Physique des couches sensibles photographiques*, P. U. F., 202.
(2) G. Alvial, A. Bonetti, C. Dillworth, M. Ladu, J. Morgan et G. P. S. Occhialini. — Suppl. *Nuovo Cimento*, 1956, **10**, n° 2, 244.
(3) M. v. Ardenne. — *Z. Angew. Phot*,, 1940, **2**, 14.
(4) G. Baroni et C. Castagnoli. — *Nuovo Cimento*, 1950, **7**, 394.
(5) G. Baroni et C. Castagnoli. — *Rend. ist. sup. Sanità*, 1950, **13**, n° 4, 360.
(6) P. G. Bizetti et M. Della Corte. — *Nuovo Cimento*, 1958, **7**, 231.
(7) P. G. Bizetti, M. G. Dagliana, M. Della Corte et L. Tocci. — *Nuovo Cimento*, 1958, **10**, 388.
(8) P. G. Bizetti et M. Della Corte. — *Nuovo Cimento*, 1959, **11**, 317.
(9) A. Bonetti. — Communication privée.
(10) H. Braun. — *Thèse Strasbourg*, 1958.
(11) J. Crussard. — *Thèse Paris*, 1952.
(12) P. Cüer. — *Sc. et Ind. Phot.*, 1947, **18**, 321.
(13) P. Cüer. — *Thèse Paris*, 1947.
(14) P. Cüer et H. Braun. — *C. R. A. S.*, 1956, **242**, 486.
(15) P. Cüer, Ch. Gégauff et J. P. Lonchamp. — *C. R. A. S.*, 1956, **243**, 709.
(16) P. Cüer et J. P. Lonchamp. — *C. R. A. S.*, 1953, **236**, 70.
(17) P. Cüer, J. P. Lonchamp et Ch. Gégauff. — *C. R. A. S.*, 1955, **240**, 856.
(18) P. Cüer M. Morand et E. Cotton. — *Cah. Phys.*, 1944, **22**, 72.
(19) P. Cüer et R. Schmitt. — *C. R. A. S.*, 1956, **242**, 2831.
(20) N. W. Curtis et L. S. Osborne. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 1327.
(21) M. Della Corte. — *Nuovo Cimento*, 1956, **10**, 1565.
(22) E. C. Dodd et C. Waller. — *Fundamental Mechanisms of Photographic Sensitivity*, London, 1951, 266.
(23) P. Freier, E. J. Lofgren, E. P. Ney, F. Oppenheimer, H. L. Bradt et B. Peters. — *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 213.
(24) P. Freier, E. J. Lofgren, E. P. Ney et F. Oppenheimer. — *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 1818.
(25) B. Gauthe et J. Blum. — *C. R. A. S.*, 1952, **234**, 2139.
(26) Ch. Gégauff et J. Boissier. — *J. Phys. Rad.*, 1956, **17**, 162.
(27) Ch. Gégauff, J. P. Lonchamp et P. Cüer. — *Wissenschaftliche Photographie*, Internationale Konferenz, Cologne, 1956, 322.
(28) Ch. Gégauff et J. P. Lonchamp. — *IIe Colloque International de Photographie Corpusculaire*, Montréal, 1958.
(29) Ch. Gégauff, J. P. Lonchamp et P. Cüer. — *C. R. A. S.*, 1958, **247**, 1758.

(30) Ch. Gégauff et J. P. Lonchamp. — *J. Phys. Rad.* (sous presse).
(31) Ch. Gégauff, F. Kappler et G. Rech. — *J. Phys. Rad.* (sous presse).
(32) C. E. Hall et A. L. Schoen. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1941, **31**, 281.
(33) F. A. Hamm et J. J. Comer. — *J. App. Phys.*, 1953, **24**, 1495.
(34) Hoang et D. Morellet. — *C. R. A. S.*, 1950, **231**, 695.
(35) H. James. — *Phot. Sc. and Eng.*, 1958, **1**, 141.
(36) H. James. — *J. A. C. S.*, 1939, **61**, 2379.
(37) H. James. — *J. Colloid Sc.*, 1948, **3**, 447.
(38) E. Klein. — *Mitteilungen aus der Forschungslaboratorien der Ag* Leverkusen-München, **2**, 43.
(39) W. Knowles et P. Demers. — *Phy. Rev.*, 1947, **72**, 535.
(40) R. C. Kumar. — *Nuovo Cimento*, 1959, **11**, 108.
(41) J. P. Lonchamp. — *J. Phys. Rad.*, 1953, **14**, 433.
(42) J. P. Lonchamp et Ch. Gégauff. — *J. Phys. Rad.*, 1956, **17**, 132.
(43) J. P. Lonchamp et Ch. Gégauff. — *Photographie Corpusculaire*, Colloque de Strasbourg, 1957, 297.
(44) O. V. Lozhkin. — *Soviet Physics J. E. T. P.*, 1957, **5**, 293.
(45) R. Mathieu et P. Demers. — *Can. J. Phys.*, 1953, **31**, 97.
(46) J. W. Mitchell. — *Sc. et Ind. Phot.*, 1958, **29**, 1.
(47) D. Morellet. — *C. R. A. S.*, 1952, **234**, 1359.
(48) N. F. Mott. — *Proc. Roy. Soc.*, 1929, **124**, 425.
(49) S. Nakagawa, E. Tamar, H. Huzita et K. Okudaisa. — *J. Phys. Soc. Japan*, 1956, **11**, 191.
(50) A. Papineau. — *C. R. A. S.*, 1956, **242**, 2933 et communication privée.
(51) D. H. Perkins. — *Proc. Roy. Soc.*, 1950, **203**, 405.
(52) E. Pickup. — *Can. J. Phys.*, 1953, **31**, 898.
(53) W. Reinders. — *J. Phys. Chem.*, 1934, **38**, 783.
(54) W. Reinders et M. C. F. Beukers. — *Trans. Far. Soc.*, 1938, **34**, 91
(55) J. Rzymkowski. — *Sc. et Ind. Phot.*, 1950, **21**, 43.
(56) R. Schmitt. — *Thèse Strasbourg*, 1958.
(57) P. Selme. — *Sc. et Ind. Phot.*, 1951, **22**, 361.
(58) O. Skjeggestad. — *Arch. f. Math. og Natur.*, 1956, **54**, n° 1.
(59) O. Skjeggestad. — *Nuovo Cimento*, 1958, **8**, 927.
(60) Tsien. — *J. Phys. Rad.*, 1947, **8**, 269.
(61) L. Van Rossum. — *Ann. de Phys.*, 1955, **10**, 643.
(62) D. V. Viktorov et M. Z. Maksimov. — *Soviet Physics J. E. T. P.*, 195 **5**, 42.
(63) M. Volmer. — *Z. Elektrochem.*, 1929, **35**, 555.
(64) S. V. Friesen et K. Kristiansson. — *Ark. f. Fysik*, 1952, **4**, 505.
(65) B. Waldeskog. — *Ark. f. Fysik*, 1954, **7**, 475.
(66) J. J. Wilkins. — *A. E. R. E.*, Report G/R 664, Harwell, 1951.
(67) L. Winand. — *Fundamental Mechanisms of Photographic Sensitivit* London, 1951, 266.

Imprimé avec les *Annales de Physique*. *Le Gérant* : G. Masso

DÉPÔT LÉGAL : 1960, 3e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 3380, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PA
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 4125. — 7-19

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES MÉCANISMES DE DISPERSION ET DE LA MASSE EFFICACE DES PORTEURS DE CHARGE DANS LES SEMI-CONDUCTEURS

APPLICATION A L'ANTIMONIURE D'INDIUM ET AU TELLURURE DE MERCURE

Par Michel RODOT

Les succès obtenus au cours de la dernière décennie dans l'analyse les propriétés du germanium et du silicium ont stimulé la recherche sur es composés semi-conducteurs, mais les résultats acquis pour les semi-conducteurs élémentaires ne sont pas toujours directement applicables ux composés. Le réseau cristallin de ces derniers, moins simple, leur onfère des propriétés plus variées et plus complexes. Par exemple, si outes les imperfections observées dans les cristaux de germanium ou le silicium peuvent également être présentes dans un composé binaire, on doit s'attendre, en outre, à y rencontrer d'autres types d'imperfec-ions. Les lois des effets de transport — conduction électrique, effets hermoélectriques et galvanomagnétiques, par exemple — dépendent les mécanismes de dispersion des porteurs de charge, qui ont leur origine dans les imperfections du réseau. On doit donc trouver, dans es composés, une plus grande variété de mécanismes de dispersion que dans les semi-conducteurs élémentaires.

Dans le germanium et le silicium, on explique de façon satisfaisante es effets de transport en considérant seulement deux mécanismes de lispersion des électrons et des trous, ceux que causent les vibrations acoustiques du réseau et les impuretés ionisées. Dans les composés peuvent intervenir également les vibrations optiques du réseau et d'autres imperfections supplémentaires.

Nous nous sommes proposé la recherche des mécanismes de disper-sion dans les composés semi-conducteurs. Nous avons eu recours, dans

(1) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences physiques et soutenue le mars 1960 devant la Commission d'examen.

ce but, à des propriétés particulièrement sensibles aux processus c dispersion : les effets thermomagnétiques. Les semi-conducteurs chois pour cette étude sont ceux où ces effets sont les plus importants, c'es à-dire les composés à haute mobilité des porteurs de charge. Les exp riences décrites portent surtout sur deux d'entre eux : l'antimoniu d'indium et le tellurure de mercure. Après avoir décrit, au chapitre pr mier, les mécanismes de dispersion actuellement connus, nous donn rons au chapitre II la théorie des effets thermomagnétiques, puis a chapitre III l'étude expérimentale de l'antimoniure d'indium. Le cas d ce dernier composé appelle une discussion particulière, qui fait l'obj du chapitre IV. Enfin le cas du tellure de mercure sera traité au cha pitre V.

CHAPITRE PREMIER

Les mécanismes de dispersion des porteurs de charg dans les semi-conducteurs.

1.1. **Généralités.** — Pour expliquer la conduction électrique dans le solides, Bloch (8) montra, le premier, que les électrons se déplacen librement, sans résistance, dans un cristal parfait, et que leur libr parcours moyen est largement supérieur à la dimension de la cellul élémentaire ($\# 5 \cdot 10^{-8}$ cm). Le libre parcours est limité pas les imper fections, qui sont essentiellement, selon Bloch, les vibrations du résea et les impuretés. Les interactions avec les vibrations du réseau condui sent à un libre parcours qui est de l'ordre de la longueur d'onde de ondes acoustiques et qui augmente rapidement quand la températur diminue. Les chocs avec les impuretés conduisent à un libre parcour de l'ordre de la distance entre deux impuretés voisines ; il est don indépendant de la température. Ce deuxième mécanisme n'est efficac qu'à basse température, et il est la cause de la résistance résiduelle de métaux. Les mécanismes donnés ci-dessus permettent l'interprétatio des résultats expérimentaux sur les conducteurs métalliques.

De même, la résistance électrique des semi-conducteurs est causé par les collisions des porteurs de charge avec les imperfections d cristal, mais elle dépend aussi du nombre de porteurs de charge, q est variable. Expérimentalement, la mobilité de ces porteurs a pu êtr atteinte directement dans le germanium par l'expérience de Haynes Shockley (29), où l'on mesure le temps de transit des porteurs dans u filament du matériau. Cette expérience est difficile et, pour la granc majorité des semi conducteurs, la mobilité ne peut être atteinte que p la mesure simultanée de deux effets de transport au moins. Ainsi,

les porteurs de charge d'un seul type sont présents, la mesure de la conductivité électrique σ et de la constante de Hall R_H permet de déduire la mobilité de Hall :

$$\mu_H = R_H \sigma \tag{1.1}$$

qui diffère peu de la mobilité vraie.

La mobilité des porteurs de charge, à toute température, est donc la première donnée expérimentale qu'une théorie des mécanismes de dispersion des porteurs doit expliquer.

1.2. Temps de relaxation ; indice de dispersion. — Soit $(1/4\pi^3) f(\vec{k}, \vec{r}) d\vec{k}$ le nombre d'électrons, dans le volume-unité, dont le vecteur d'onde est situé dans l'intervalle $d\vec{k} = dk_x dk_y dk_z$. $\vec{r}$ est le vecteur position et f la fonction de distribution. En l'absence d'influences extérieures, $f = f_0$ est la fonction de Fermi-Dirac. En présence de telles influences, f diffère de f_0 mais, le gaz d'électrons étant en permanence à l'équilibre, la fonction f est constante dans le temps, c'est-à-dire qu'il y a compensation entre ses variations provenant des influences extérieures $(\partial f/\partial t)_e$ et celles provenant des collisions $(\partial f/\partial t)_c$:

$$(\partial f/\partial t)_e + (\partial f/\partial t)_c = 0. \tag{1.2}$$

Telle est l'équation dite de Boltzmann, qui régit les effets de transport, et dont nous allons développer le deuxième terme qui exprime l'action des collisions. Un mécanisme de dispersion est caractérisé par la probabilité $W(\vec{k}, \vec{k}')$ qu'a un électron d'effectuer, dans l'unité de temps, une transition de l'état $\vec{k}$ à l'état $\vec{k}'$. On peut, avec Nordheim (49), donner l'expression suivante de $(\partial f/\partial t)_c$:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c = \frac{1}{4\pi^3} \int \{ W(\vec{k}', \vec{k}) f(\vec{k}')[1 - f(\vec{k})] - W(\vec{k}, \vec{k}') f(\vec{k})[1 - f(\vec{k}')] \} d\vec{k}'.$$

On obtient une forme plus symétrique en $\vec{k}, \vec{k}'$, en posant :

$$V(\vec{k}, \vec{k}') = W(\vec{k}, \vec{k}') f_0(\vec{k})[1 - f_0(\vec{k}')] \tag{1.3}$$

et, d'après le principe du bilan détaillé, $V(\vec{k}, \vec{k}') = V(\vec{k}', \vec{k})$.

D'autre part, lorsqu'on applique des champs extérieurs, la fonction f varie d'une quantité faible, que l'on peut toujours développer sous la forme :

$$f - f_0 = -\Phi(\vec{k}) f_0' \qquad (f_0' = \partial f_0/\partial \varepsilon) \tag{1.4}$$

où $\Phi(\vec{k})$ est une fonction de ces champs. En négligeant $(f - f_0)^2$, nous pouvons alors écrire :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c = -\frac{1}{4\pi^3} \frac{1}{kT} \int V(\vec{k}, \vec{k}')[\Phi(\vec{k}) - \Phi(\vec{k}')] d\vec{k}' \tag{1.5}$$

(k = constante de Boltzmann, T = température absolue, $h = 2\pi\hbar$ = constante de Planck).

Une étude détaillée d'un mécanisme de dispersion permet de calculer la probabilité de transition $W(\vec{k}, \vec{k'})$, puis $(\partial f/\partial t)_c$. On peut définir alors un *temps de relaxation* τ, pour le mécanisme étudié, en exprimant l'action des collisions sous la forme :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c = -\frac{f-f_0}{\tau}. \quad (1.6)$$

Ce temps de relaxation est de l'ordre de grandeur du temps moyen entre deux chocs.

Il arrive que le temps de relaxation ainsi défini soit indépendant de la perturbation Φ, et ne dépende que des propriétés du porteur. C'est seulement dans ce cas que nous retiendrons la notion de temps de relaxation, qui permet alors de résoudre simplement l'équation de Boltzmann.

Souvent le temps de relaxation est isotrope et ne dépend que de l'énergie ε du porteur. S'il a la forme simple :

$$\tau = A\varepsilon^r \quad (1.7)$$

où A est une constante de proportionnalité, fonction de la température et de certaines propriétés du matériau (cf § 1.3 et 1.4), la constante r sera appelée l'*indice de dispersion*.

Comme exemple, considérons le cas de porteurs de charge situés dans une bande (de valence ou de conduction) non dégénérée, centrée au point $\vec{k} = 0$ de la première zone de Brillouin et possédant la symétrie sphérique (cette hypothèse sera retenue dans la suite, sauf mention contraire). Considérons un semi-conducteur contenant un seul type de porteurs de charge, de concentration n, de charge q et de masse efficace m^* (que nous supposerons ici indépendante de l'énergie) :

$$m^* = \frac{\hbar^2 K^2}{2\varepsilon} \qquad (K = |\vec{k}|) \quad (1.8)$$

La mobilité de ces porteurs s'exprime sous la forme :

$$\mu = \frac{q}{m^*} \frac{\int_0^\infty \tau\varepsilon^{3/2} f_0' d\varepsilon}{\int_0^\infty \varepsilon^{3/2} f_0' d\varepsilon}. \quad (1.9)$$

Dans le cas particulier où le temps de relaxation est de la forme (1.7) on peut calculer μ en fonction de l'indice de dispersion r : si par exemple la fonction de distribution est une fonction de Boltzmann on a :

$$\mu = \frac{q}{m^*} A(kT)^r \frac{\Gamma(5/2 + r)}{\Gamma(5/2)} \quad (1.10)$$

Γ désignant la fonction gamma.

1.3. Mécanismes de dispersion dans les semi-conducteurs élémentaires. — Dispersion par les phonons acoustiques. — Les vibrations du réseau constituent une « imperfection » toujours présente. Un porteur

de charge peut absorber (ou émettre) un quantum d'énergie de vibration. Son vecteur d'onde et son énergie sont alors accrus (ou diminués) du vecteur d'onde et de l'énergie du phonon (quantum de vibration sonore) mis en jeu ; il subit donc un choc.

On peut calculer (cf., par exemple, Wilson (75), p 254-265) la probabilité de transition correspondant à ces chocs et la variation $(\partial f/\partial t)_c$ de la fonction de distribution. Ce calcul montre qu'il existe un temps de relaxation, donné par la formule :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{4\sqrt{2}}{9\pi} \frac{C^2 kT m^{*3/2}}{\hbar^4 u^2 d} \varepsilon^{1/2} \qquad (1.11)$$

où u = vitesse du son, d = densité du semi-conducteur. C est une constante que Bardeen et Shockley (60) ont reliée aux propriétés élastiques du matériau, par l'intermédiaire des variations de la largeur de bande interdite dues aux déformations locales accompagnant les vibrations (théorie du potentiel de déformation).

L'indice de dispersion est alors $r = -1/2$ et la mobilité est proportionnelle à $T^{-3/2}$.

Pour des porteurs de charge situés dans une bande de structure complexe (cas du germanium et du silicium), la théorie conduit à des résultats différents. Pour les électrons, on doit introduire deux temps de relaxation. Pour les trous, on doit considérer, en outre, un autre mode de dispersion, dit « interbande », qui correspond au passage du trou d'une branche à l'autre de la bande de valence dégénérée (22) ; il n'existe plus alors de temps de relaxation. Les résultats expérimentaux : $\mu \propto T^{-X}$, avec $X = 1,6$ pour n-Ge, 2,3 pour p-Ge (50), 2,6 pour n Si, 2,3 pour p-Si (47), sont interprétés ainsi de façon satisfaisante.

Autres mécanismes de dispersion. — Des centres de dispersion autres que les phonons peuvent jouer un rôle important dans de nombreux cas.

Les impuretés ionisées dispersent les porteurs de charge suivant un mécanisme étudié notamment par Conwell et Weisskopf (16), Brooks (9), Herring (30), Tyler et Woodbury (69). En première approximation, il existe alors un temps de relaxation et un indice de dispersion $r = +3/2$. La mobilité est proportionnelle à $T^{+3/2}$. Ce mécanisme n'est efficace que dans un matériau à constante diélectrique relativement faible. Il est souvent observé aux basses températures.

Les impuretés non ionisées peuvent aussi causer la dispersion des porteurs de charge (3) (23) (59) : l'électron ou le trou qui leur est lié peut en effet être échangé avec un porteur de charge. Ce mécanisme, pour lequel $r = 0$ et $\mu \propto T^0$, est probablement important dans Ge et Si à 4° K.

Les chocs entre porteurs de charge (électron-électron ou électron-trou) peuvent limiter la mobilité dans le domaine des hautes températures (46) (39).

Enfin, dans le germanium déformé plastiquement, l'action des dislo-cations pourrait être importante (51).

1.4. **Mécanismes de dispersion particuliers aux composés.** — Tous les mécanismes décrits précédemment peuvent être présents dans les composés. Ainsi, les propriétés de l'oxyde de zinc (35) ou du chlorure d'argent (12) s'interprètent au moyen des vibrations acoustiques du réseau ($\mu \propto T^{-3/2}$). Mais, en dehors de ces mécanismes, on peut en ren-contrer d'autres.

Dispersion d'alliage. — Brooks (10) a étudié l'effet sur les porteurs de charge de fluctuations locales dans la composition d'un alliage. La méthode d'étude de ce mode de dispersion s'inspire de la théorie du potentiel de déformation de Bardeen et Shockley. Cette dispersion est caractérisée par un temps de relaxation indépendant de la température et par un indice de dispersion $r = -1/2$. La mobilité correspondante varie comme $T^{-1/2}$. Elle peut intervenir dans certains alliages, comme Ge-Si, par exemple.

Dispersion interbandes. — Dans un alliage Ge-Si, les énergies de deux minima distincts de la bande de conduction coïncident pour une compo-sition déterminée. Il peut y avoir alors échange d'électrons entre ces deux minima qui correspondent à des vecteurs d'ondes différents. Il s'ensuit un mécanisme de dispersion, qui a été étudié par Brooks et Paul (11).

Dispersion par les ondes acoustiques dans les cristaux piézoélectriques. — Dans les cristaux piézoélectriques, les vibrations acoustiques du réseau peuvent être accompagnées d'une polarisation du milieu. Meijer et Polder (45) ont montré que de telles ondes de polarisation sont une source supplémentaire de dispersion des porteurs de charge. Ce méca-nisme peut être important dans les composés à faible constante diélec-trique. Il serait probablement le plus efficace dans le cas de la blende de zinc et il conduit à une mobilité en $T^{-1/2}$:

$$\mu \propto \frac{\varkappa^2}{m^{*3/2}\varpi^2} T^{-1/2} \qquad (1.12)$$

(ϖ = constante piézoélectrique ; $\varkappa$ = constante diélectrique).

Dispersion par les phonons optiques ou dispersion polaire. — Dans les composés, les vibrations optiques longitudinales du réseau de courte longueur d'onde, qui font vibrer deux atomes voisins sensiblement en opposition de phase, donnent lieu à une polarisation du réseau. Il en résulte une dispersion des porteurs de charge qui peut être importante. Nous étudierons plus en détail ce mécanisme et nous calcule-rons $(\partial f/\partial t)_c$, afin de discuter de l'existence d'un temps de relaxation

Le mode de dispersion polaire a été étudié d'abord par Fröhlich (25), puis par différents auteurs [cf. Howarth et Sondheimer (33)].

Les vibrations optiques ont une fréquence ν_1 (correspondant à une température caractéristique $\theta_1 = h\nu_1/k$) dont on peut négliger la variation avec le vecteur d'onde. ν_1 est lié à la fréquence des rayons restants, ν_t, du composé, par la formule :

$$\nu_1 = \sqrt{\frac{\varkappa}{\varkappa_0}}\,\nu_t \tag{1.13}$$

où $\varkappa_0$ désigne la constante diélectrique optique.

Le pourcentage de liaison ionique du composé peut être exprimé par une charge ionique efficace, e^*, introduite par Callen (14) :

$$e^{*2} = \frac{\pi}{4}\mathrm{M}\nu_1^2 a^3\left(\frac{1}{\varkappa} - \frac{1}{\varkappa_0}\right) \tag{1.14}$$

a désigne le paramètre du réseau et M la masse ionique réduite, moyenne harmonique des masses des ions.

La théorie de Howarth et Sondheimer (33) fournit $(\partial f/\partial t)_c$. Nous y introduirons la charge efficace e^*. Si $\mathcal{N}$ désigne la fonction de distribution des phonons :

$$\mathcal{N} = [\exp(h\nu_1/k\mathrm{T}) - 1]^{-1} \tag{1.15}$$

et si nous admettons que la fonction Φ de la formule (1.4) peut être mise sous la forme :

$$\Phi(\vec{k}) = \vec{k}.\vec{c}(\varepsilon) \tag{1.16}$$

le résultat est le suivant :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c = -\frac{(ee^*)^2 m^{*1/2}}{\hbar a^3 \mathrm{M}\nu_1(2\varepsilon)^{1/2}}\,.f_0'.\vec{k}.\Lambda(\vec{c}) \tag{1.17}$$

avec :

$$\Lambda(\vec{c}) \equiv (\mathcal{N}+1)\frac{f_0(\varepsilon+h\nu_1)}{f_0(\varepsilon)}\left\{\left[\left(1+\frac{h\nu_1}{2\varepsilon}\right)\mathrm{Log}\frac{\sqrt{\varepsilon+h\nu_1}+\sqrt{\varepsilon}}{\sqrt{\varepsilon+h\nu_1}-\sqrt{\varepsilon}} - \frac{\sqrt{\varepsilon+h\nu_1}}{\sqrt{\varepsilon}}\right]\ldots\right.$$

$$\left.\ldots\vec{c}(\varepsilon+h\nu_1) - \mathrm{Log}\frac{\sqrt{\varepsilon+h\nu_1}+\sqrt{\varepsilon}}{\sqrt{\varepsilon+h\nu_1}-\sqrt{\varepsilon}}\,\vec{c}(\varepsilon)\right\} + \mathcal{N}\frac{f_0(\varepsilon-h\nu_1)}{f_0(\varepsilon)}\mathcal{H}(\varepsilon-h\nu_1)\ldots$$

$$\ldots\left\{\left[\left(1-\frac{h\nu_1}{2\varepsilon}\right)\mathrm{Log}\frac{\sqrt{\varepsilon}+\sqrt{\varepsilon-h\nu_1}}{\sqrt{\varepsilon}-\sqrt{\varepsilon-h\nu_1}} - \frac{\sqrt{\varepsilon-h\nu_1}}{\sqrt{\varepsilon}}\right]\ldots\right.$$

$$\left.\ldots\vec{c}(\varepsilon-h\nu_1) - \mathrm{Log}\frac{\sqrt{\varepsilon}+\sqrt{\varepsilon-h\nu_1}}{\sqrt{\varepsilon}-\sqrt{\varepsilon-h\nu_1}}\,\vec{c}(\varepsilon)\right\}.$$

Ici $\mathcal{H}(\varepsilon - h\nu_1)$ est la fonction de Heaviside, qui vaut 1 si $\varepsilon \geqslant h\nu_1$ et 0 si $\varepsilon < h\nu_1$.

On peut définir un temps de relaxation, si $(\partial f/\partial t)_c$ peut être mis sous la forme :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c = \frac{1}{\tau}\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\vec{k}.\vec{c}(\varepsilon) \tag{1.18}$$

obtenue en combinant (1.4), (1.6) et (1.29). *Il n'existe donc un temps de relaxation que si l'opérateur* Λ *se réduit à un opérateur de multiplication*, c'est à-dire si :

$$\Lambda(\vec{c}) = A\vec{c}(\varepsilon). \qquad (1.19)$$

Il est *nécessaire*, pour cela, de supposer $\varepsilon \gg h\nu_1$; on trouve alors aisément que $A = -(2\mathcal{N} + 1)$, c'est-à-dire que :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{(ee^*)^2 m^{*1/2}}{\hbar a^3 M\nu_1 (2\varepsilon)^{1/2}} (2\mathcal{N} + 1) \qquad (1.20)$$

dans deux cas distincts :

1) à toute température, si la statistique classique est applicable ;

2) à haute température seulement ($kT \gg h\nu_1$), si le gaz de porteurs de charge est dégénéré.

Pour un gaz dégénéré, aux basses températures, il existe encore un temps de relaxation, mais A dépend de ε par l'intermédiaire de fonctions exponentielles, c'est-à-dire qu'il n'existe pas d'indice de dispersion. Au contraire, dans le cas 1) ou dans le cas 2), la formule (1.20) est applicable et il existe un indice de dispersion $r = + 1/2$.

Mais il faut remarquer que, de toute façon, la formule (1.20) repose sur l'hypothèse :

$$\varepsilon \gg h\nu_1.$$

Callen (14) a montré qu'on peut encore définir un temps de relaxation tant que $\varepsilon > h\nu_1$, mais que, lorsque ε et $h\nu_1$ deviennent comparables, la formule (1.20) est inapplicable. La variation de τ avec ε, selon Callen, est représentée sur la figure 1. On voit sur cette figure que les électrons peuvent être divisés en trois groupes, selon leur énergie :

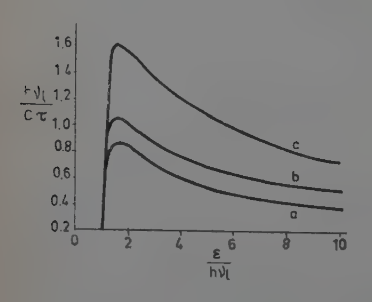


Fig. 1. — Dispersion par les phonons optiques : Variation du temps de relaxation avec l'énergie de l'électron selon Callen (14) :

$a : kT/h\nu_1 = 0$
$b : kT/h\nu_1 = 0{,}5 \qquad C = \dfrac{\pi(2m^*)^{1/2}(ee^*)^2}{Ma^3(h\nu_1)^{1/2}}$
$c : kT/h\nu_1 = 1$

α) Si $\varepsilon/h\nu_1 \geqslant 2$, il existe un temps de relaxation ; la formule (1.20) est applicable et $r = + 1/2$.

β) Si $1 < \varepsilon/h\nu_1 \leqslant 2$, il existe encore un temps de relaxation ; la formule (1.20) n'est plus applicable et r a une valeur négative variable.

γ) Si $\varepsilon/h\nu_1 < 1$, il n'existe plus de temps de relaxation.

Mott et Gurney (48), qui ont dérivé la formule (1.20) dans le ca

$\gg h\nu_1$, envisagent aussi un temps de relaxation pour $\varepsilon \ll h\nu_1$, qui serait onné par la formule (1.20) où $(2\mathcal{N}+1)$ aurait été remplacé par $\mathcal{N}$. Il 'apparaît pas que ce raisonnement soit valable ; on peut montrer, en ffet, que dans le cas $\varepsilon \ll h\nu_1$ et en supposant la statistique classique, $\Lambda(\vec{c})$ est de la forme $\Lambda(\vec{c}) \propto \vec{c}(\varepsilon + h\nu_1)$ et non de la forme (1.19).

Ainsi, dans le cas de la dispersion polaire, la notion de temps de elaxation ne peut être retenue que pour les électrons de grande énergie $\varepsilon \gg h\nu_1$) ; elle perd donc beaucoup de sa généralité et de son utilité. 'antimoniure d'indium va nous permettre de juger de l'importance elative des trois régions α, β, γ ci-dessus. Dans ce composé, la ande d'absorption du réseau se place à une longueur d'onde de o μ (76), donc $\nu_t = 6{,}0 . 10^{12}$ sec.$^{-1}$; Spitzer et Fan (61) donnent $\varkappa = 16$, $_0 = 17{,}5$, d'où, d'après la formule (1.13), $\nu_1 \sim 6{,}10^{12}$ sec.$^{-1}$, $\nu_1 \sim 0{,}025$ eV, ce qui correspond à une température $\theta_1 \sim 290^0$ K.

Pour un échantillon de type n possédant $1{,}3 . 10^{17}$ donneurs par centiètre cube, nous montrerons, au paragraphe 2.2., que le niveau de 'ermi est situé à une énergie $\zeta = 0{,}040$ eV au-dessus du bas de la ande de conduction. Ainsi tous les électrons sont dans les régions β t γ ci-dessus et la formule (1.20), applicable à la seule région α, ne aurait rendre compte des phénomènes. Il existe bien des électrons dans a région α pour un échantillon extrêmement impur, mais, même dans e cas, on ne peut négliger l'effet des électrons des régions β et γ et, de lus, la statistique de Fermi-Dirac étant nécessaire, c'est seulement aux empératures nettement supérieures à $\theta_1 = 290^0$ K que la fornule (1.20) s'applique aux électrons de la région α.

En conclusion, si la mobilité est limitée par le mécanisme de disperion polaire, on ne peut parler de temps de relaxation et la résolution le l'équation de Boltzmann nécessite des méthodes particulières, dont 'une sera donnée au paragraphe 4.2.

1.5. Détermination du mécanisme de dispersion. — Pour déterniner le mécanisme prédominant dans un composé semi-conducteur, on eut tenter d'utiliser, en principe, n'importe quel effet de transport : ffet électrique, thermique, galvanomagnétique ou thermomagnétique. Cependant, tous ces effets ne sont pas également avantageux. Comparons, par exemple, l'effet Hall et l'effet Nernst dus aux seuls électrons ibres ; ces deux effets sont identiques, à ceci près que l'un est créé par un courant électrique et l'autre par un courant thermique (des définiions en seront données au paragraphe 2.1).

Dans l'expérience de Hall, on crée un flux longitudinal d'électrons $\vec{\varphi}$; un champ magnétique transversal $\vec{H}$ donne aux électrons une omposante de vitesse normale à $\vec{H}$ et à $\vec{\varphi}$; un champ électrique transersal en résulte, qui compense l'effet du champ magnétique, pour 'ensemble des électrons. Si, en outre, le temps moyen entre deux chocs

est le même pour tous les électrons, le champ de Hall compense exac ment, pour *chaque* électron, le champ magnétique. Mais s'il n'en est j ainsi, c'est-à-dire si τ dépend de ε, il subsiste un effet du second ord qui se traduit par une modification de la constante de Hall ; cette mo fication n'apparaît que si le champ magnétique $\vec{H}$ n'est pas infinim grand et elle est fonction de H. Ainsi, *le champ de Hall dépe essentiellement du nombre d'électrons libres ; seule sa variati avec le champ magnétique peut fournir une information sur mécanisme de dispersion des électrons.*

Dans l'expression de la constante de Hall :

$$R_H = \lambda/nec$$

(c étant la vitesse de la lumière), la constante $\lambda = 1$ pour un cham infini. H tendant vers zéro, λ tend vers une valeur $\lambda(0)$ qui dépend mécanisme de dispersion. Si la statistique classique s'applique et s existe un indice de dispersion r, $\lambda(0)$ est donné par la formule [qu' rapprochera de la formule (1.10)] :

$$\lambda(0) = \frac{\mu_H}{\mu} = \frac{\Gamma(5/2 + 2r).\Gamma(5/2)}{[\Gamma(5/2 + r)]^2} . \qquad (1.2$$

$\lambda(0)$ dépend assez peu de r ; ainsi, pour les phonons acoustiqu ($r = -1/2$), $\lambda(0) = \lambda_a = 1{,}18$; pour les impuretés ionisées ($r = +3/2$ $\lambda(0) = \lambda_i = 1{,}93$; encore faut-il remarquer avec Blatt (7) que, $r = +3/2$ et si le semi-conducteur est dégénéré, $\lambda(0)$ ne vaut plus 1,93 mais se rapproche de λ_a. Ainsi la variation de λ avec r reste faible.

Dans l'expérience de Nernst, le flux longitudinal d'électrons est nu il en résulte que, si τ est indépendant de ε, le champ de Nernst est nu *Un effet Nernst non nul est dû uniquement à la variation de avec* ε et dépend donc essentiellement du mécanisme de dispersio A la limite des champs infinis, quel que soit ce mécanisme, le champ Nernst s'annule

Cette sensibilité particulière des effets thermomagnétiques vis-à-v des mécanismes de dispersion ressort de nombreux travaux antérieu [pour l'effet Nernst, citons Wilson (référence 75, p. 10) ; par ailleur nous avons démontré l'influence du mode de dispersion sur l'eff magnétothermoélectrique (54)]. Nous justifions ainsi l'emploi des effe thermomagnétiques pour la recherche des mécanismes de dispersio prédominants dans les semi-conducteurs.

1.6. Choix des composés semi-conducteurs à étudier. — Pou atteindre ce but, à savoir la recherche des mécanismes de dispersion a moyen des effets thermomagnétiques, deux conditions doivent êtr remplies :

a) mesurer avec précision ces effets, ce qui implique que la mobilit des porteurs de charge étudiés dans le matériau considéré soit grande

b) disposer d'une théorie suffisamment précise du schéma de bandes u semi-conducteur étudié. Nous avons indiqué au paragraphe 1.4 ue les particularités des bandes d'énergie pouvaient changer notablement la loi reliant la mobilité à la température ; il en est de même our tous les effets de transport.

L'antimoniure et l'arséniure d'indium sont les deux seuls composés éunissant ces conditions. La structure de la bande de conduction e InSb est connue et sera décrite au paragraphe 2.2 ; la mobilité des lectrons y atteint les valeurs les plus élevées qu'on ait rencontrées ans un semi-conducteur. Le mécanisme de dispersion prédominant our les électrons dans InSb n'est pas connu avec certitude (cf. § 3.3). e composé est donc un matériau de choix pour l'étude envisagée, 'autant plus que sa technologie (cf. § 3.1) est bien au point.

Les chapitres II, III et IV seront donc consacrés à l'*antimoniure d'in- ium*. Parmi les autres matériaux dont nous pouvions envisager l'étude ar la méthode ci-dessus (InAs, GaAs, InP, HgTe, HgSe, etc...), nous vons retenu le *tellurure de mercure* (chap. V), dont la mobilité des lectrons est très élevée, mais dont la structure de bande est encore nconnue et la technologie assez rudimentaire.

Ces composés peuvent tous avoir, selon les impuretés qu'ils contien- ent, une conductivité purement électronique, purement lacunaire ou nixte. Chambers (15) a montré que les effets thermomagnétiques dans n semi-conducteur mixte comprennent trois termes additifs : l'effet es électrons libres seuls (« *électronique* »), l'effet des trous libres euls (« *lacunaire* ») et un effet dit « *ambipolaire* » provenant de la résence simultanée des deux types de porteurs de charge. Nous mon- rerons que la détermination du mécanisme de dispersion des électrons 'est possible qu'au moyen des effets thermomagnétiques électroniques ; es derniers constituent donc la matière principalement étudiée dans la uite. Ce point de vue différencie le présent travail de celui exécuté par eer et ses collaborateurs (74) (4), qui porte principalement sur les effets mbipolaires.

CHAPITRE II

Théorie des effets thermomagnétiques.

2.1. Définitions. — On appelle effets de transport les effets liés aux éplacements d'électrons. Ces déplacements sont causés par un champ lectrique $\vec{E}$, un gradient thermique $\overrightarrow{\nabla T}$, un champ magnétique $\vec{H}$; ils e manifestent par l'existence de courants électrique et thermique, de ensité respective $\vec{J}$ et $\vec{W}$.

On distingue les effets d'origine électrique et thermique ; les pr-miers résultent du passage dans l'échantillon d'un courant électrique et les seconds d'un courant calorifique $\overrightarrow{W}$ causé par un gradient the-mique $\overrightarrow{\nabla T}$.

Nous considérerons un échantillon parallélépipédique, dont u arête est dirigée suivant $\overrightarrow{J}$ ou $(\overrightarrow{\nabla T})$, et nous supposerons le cham magnétique perpendiculaire à $\overrightarrow{J}$ (ou $\overrightarrow{\nabla T}$). Cette dernière hypothè écarte certains effets qu'on peut rencontrer dans le cas d'une anis-tropie des surfaces d'énergie ou des temps de relaxation. Elle écar par exemple la magnétorésistance longitudinale. De tels effets n'exi-tent d'ailleurs pas dans le cas principalement étudié, celui des éle-trons dans l'antimoniure d'indium.

Soit Ox la direction de $\overrightarrow{J}$ (ou $\overrightarrow{\nabla T}$), Oz la direction du champ magn-tique ; tous les déplacements d'électrons sont dans le plan xOy.

On distingue enfin les effets *isothermes*, observés dans des conditio où le gradient transversal de température est nul ($d\mathrm{T}/dy = 0$) et l effets *adiabatiques*, observés dans les conditions où le flux tran-versal de chaleur est nul ($d\mathrm{W}/dy = 0$). Seuls les effets isotherm seront étudiés, car les effets adiabatiques peuvent en être déduits d façon simple [cf. par exemple Chambers (15)]. Le courant électriq transversal sera toujours supposé nul ($\mathrm{J}^y = 0$). On pourrait envisage pour la théorie comme pour l'expérience, d'autres conditions au limites, par exemple celles utilisées par Willardson et Beer (7 ($d\mathrm{T}/dy = \mathrm{E}_y = 0$) pour l'étude de l'effet thermomagnétique ambipolai (ce terme a été défini au paragraphe 1.6) dans InSb. Le choix que no avons fait ($d\mathrm{T}/dy = \mathrm{J}_y = 0$) correspond à un appareillage de mesure à une formulation théorique simples.

Nous donnerons ci-dessous la définition précise des effets de tran-port intervenant dans notre étude :

a) Les *effets électriques et galvanomagnétiques* sont caractéris par la conductivité électrique σ, la magnéto-résistance $\Delta\rho$, le coefficie de Hall $\mathrm{R_H}$:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{\mathrm{J}_x}{\mathrm{E}_x}\,; \qquad \frac{\Delta\rho}{\rho(0)} = \frac{\rho(\mathrm{H}) - \rho(0)}{\rho(0)}\,; \qquad \mathrm{R_H} = \frac{\mathrm{E}_y}{\mathrm{HJ}_x}. \quad (2.$$

b) Les *effets thermiques et thermomagnétiques* sont caractérisé d'une part, par la conductivité thermique σ_t et le coefficient Nernst B :

$$\sigma_t = -\frac{\mathrm{W}_x}{d\mathrm{T}/dx}\,; \qquad \mathrm{B} = \frac{\mathrm{E}_y}{\mathrm{H}d\mathrm{T}/dx}. \quad (2.$$

(la variation de σ_t avec H existe, mais nous ne l'utiliserons pas).

D'autre part, puisque $\mathrm{J}_x = 0$, un champ électrique E_x s'oppose mouvement longitudinal des porteurs de charge : c'est l'*effet Seebec*

défini par le pouvoir thermoélectrique Q. Dans le cas général où le niveau de Fermi ζ dépend de la température, Q s'exprime par la formule :

$$Q = \frac{E_x - \frac{1}{q}\frac{d\zeta}{dx}}{dT/dx}. \qquad (2.3)$$

Le pouvoir thermoélectrique dépend du champ H. Nous appellerons $\Delta Q = Q(H) - Q(O)$ l'effet *magnétothermoélectrique* (en abrégé MTE).

Les effets thermomagnétiques ont été souvent étudiés sur le germanium, mais relativement peu sur les composés semi-conducteurs : nous citerons : InSb (1) (4) (54) (74), HgTe (57) (68), Ag_2Te (36).

2.2. Modèle de semi-conducteur choisi. — Dans ce chapitre, nous considérerons un mécanisme de dispersion, caractérisé par un temps de relaxation τ et un indice de dispersion r, et nous calculerons dans ce cas les effets thermomagnétiques.

Nous choisirons, comme modèle de semi-conducteur, celui qui est aujourd'hui couramment admis pour l'antimoniure d'indium et qui sera précisé ci-après.

Au chapitre III, la validité de la théorie sera éprouvée à la lumière des données expérimentales.

Structure de bandes de l'antimoniure d'indium. — Les propriétés semi-conductrices de l'antimoniure d'indium ont été découvertes par Welker (71) et sont décrites notamment dans les références (55) (58) (72).

La largeur de bande interdite a été étudiée par des méthodes optiques (53) (64), qui ont fourni $\Delta E = 0{,}17$ eV à 300° K, $\Delta E_0 = 0{,}23$ eV à 0° K, et par des méthodes électriques (34) (44) (65), qui ont donné $\Delta E_0 = 0{,}27$ eV. Il apparaît un certain écart entre ces deux séries de données expérimentales. Nous adopterons :

$$\Delta E = 0{,}27 - 3{,}3 \,.\, 10^{-4}\, T \qquad \text{(en électron-volts).}$$

Pour préciser la structure de bandes, l'expérience la plus directe est celle de résonance de cyclotron. Elle a pu être réalisée de deux façons : en hyperfréquences à 4° K (17) (18), et dans l'infrarouge à 300° K (13) (40). Elle indique que la bande de conduction a la symétrie sphérique et que son minimum est au centre de la première zone de Brillouin. La masse efficace des électrons est $m_n \sim 0{,}013 m_0$ (m_0 = masse de l'électron libre).

A cause de la faible valeur de m_n, les électrons ne sont pas confinés au bas de la bande de conduction, mais peuvent en occuper une zone étendue. Leur énergie n'est pas une fonction parabolique de leur vecteur d'onde, comme l'indiquerait la formule (1.8). Kane (37) a fait une

théorie approchée de la structure de bandes au voisinage de $\vec{k}=0$, e[...] a montré que, pour la bande de conduction :

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 K^2}{2m_0} + \frac{1}{2}\left[\left(\Delta E^2 + 2\hbar^2 K^2 \Delta E \frac{m_0 - m_n}{m_0 m_n}\right)^{1/2} - \Delta E\right]. \qquad (2.4)$$

Ici m_n est la masse efficace au bas de la bande de conduction, qu[i] vaut $0{,}013 m_0$.

La bande de valence est plus complexe, mais sa structure exacte ne nous sera pas nécessaire. Nous adopterons, pour la masse efficace des trous, $m_p = 0{,}18 m_0$.

Statistique des porteurs de charge dans l'antimoniure d'indium. — Quand la température croît, la lacune d'énergie ΔE décroît rapidement ; il en résulte que le gaz d'électrons est dégénéré pour $T > 400°$ K. Comme il l'est également aux basses températures, pour $T > 2.10^{-9}\, n^{2/3}$, on peut dire que des échantillons dont la densité de porteurs de charge à l'exhaustion dépasse environ 5.10^{16} cm^{-3} sont dégénérés à toute température. La statistique de Fermi-Dirac est donc nécessaire. La fonction de distribution, à l'équilibre, est :

$$f_0(\zeta) = \left(1 + \exp\frac{\varepsilon - \zeta}{kT}\right)^{-1}. \qquad (2.5)$$

Les méthodes habituelles de la mécanique statistique permettent d'exprimer le nombre d'électrons libres et d'autres grandeurs importantes en fonction du niveau de Fermi réduit $\eta = \zeta/kT$, par l'intermédiaire des fonctions de Fermi-Dirac $F_i(\eta)$:

$$F_i(\eta) = \int_0^\infty \frac{x^i dx}{1 + \exp(x - \eta)} \qquad (x = \varepsilon/kT). \qquad (2.6)$$

Si le gaz de porteurs de charge est très dégénéré ($\eta \gg 1$), F_i s'exprime sous forme de série :

$$F_i(\eta) = \frac{\eta^{i+1}}{i+1}\left[1 + \frac{i\pi^2}{6\eta^2} + \frac{7i(i-1)\pi^4}{360\eta^4} + \ldots\right]. \qquad (2.7)$$

Si, au contraire, la statistique classique est applicable ($\eta < -4$), l'approximation convenable est :

$$F_i(\eta) = \exp \eta . \Gamma(i+1). \qquad (2.8)$$

On dispose (5) (43) (52) de tables des fonctions F_i pour :

$$i = -1/2,\ 0,\ 1/2,\ 1,\ 3/2,\ 2,\ 5/2,\ 3,\ 7/2,\ 9/2,\ 11/2.$$

Tenant compte de la structure non parabolique de la bande de

onduction, on obtient, pour le nombre d'électrons libres, une formule ui a été donnée par Ehrenreich (20) et qui s'écrit :

$$n = \frac{(2m_n kT)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} F_{1/2}(\eta) \left[1 + S_0\left(\eta, \frac{kT}{\Delta E}\right)\right]. \qquad (2.9)$$

vec :

$$\left.\begin{aligned} (\eta, X) = X\left(\frac{5}{2} - 5\frac{m_n}{m_0}\right)\frac{F_{i+3/2}(\eta)}{F_{i+1/2}(\eta)} + \ldots \\ \ldots X^2\left(1 - 21\frac{m_n}{m_0}\right)\frac{F_{i+5/2}(\eta)}{F_{i+1/2}(\eta)} - 4X^3 \frac{m_n}{m_0}\frac{F_{i+7/2}(\eta)}{F_{i+1/2}(\eta)} \end{aligned}\right\} \qquad (2.10)$$

De même, il est aisé de montrer que :

$$\int_0^\infty \varepsilon^i dn = \frac{(2m_n)^{3/2}(kT)^{i+3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} F_{i-1/2}(\eta) \left[1 + S_i\left(\eta, \frac{kT}{\Delta E}\right)\right]. \qquad (2.11)$$

Il sera important pour les calculs ultérieurs d'estimer l'approxima-:on faite en substituant à la bande de Kane la bande parabolique « tangente ». Nous remarquerons que cette approximation est justifiée n tout cas si le gaz d'électrons est « classique », c'est-à-dire s'il obéit la statistique de Boltzmann, puisque alors seuls les niveaux les plus bas ont occupés. Il n'en est plus de même pour un gaz partiellement dégé-néré ; le terme S_i de la formule (2.11) est alors loin d'être négligeable.

Mais il est aisé de voir que, quelle que soit la dégénérescence du az, on peut négliger les termes S_i dans le quotient de deux intégrales lu type (2.11). Considérons par exemple la moyenne de la quantité ε^i ur toute la distribution électronique

$$< \varepsilon^i > = \frac{\int_0^\infty \varepsilon^i dn}{\int_0^\infty dn}. \qquad (2.12)$$

Plaçons-nous dans le cas d'un gaz très dégénéré, où l'influence de la orme non parabolique de la bande est susceptible d'être la plus grande ossible. Affectons des indices K et P les grandeurs calculées en utili-ant la bande de Kane et la bande parabolique « tangente ». On peut crire :

$$< \varepsilon^i >_K = < \varepsilon^i >_P \left[1 + \frac{S_i - S_0}{S_0}\right].$$

n dévéloppant $S_i(\eta)$ suivant les puissances de $1/\eta$, selon l'expres-ion (2.7), on obtient pour les premiers termes une expression d'où i isparaît ; la différence $S_i - S_0$ est donc nulle en première approxima-ion, ainsi que la différence $< \varepsilon^i >_K - < \varepsilon^i >_P$.

Nous pouvons donc admettre que :

$$< \varepsilon^i > = (kT)^i \frac{F_{i+1/2}(\eta)}{F_{1/2}(\eta)}. \qquad (2.13)$$

Le nombre de trous libres peut être calculé en supposant que
bande de valence est parabolique et a la symétrie sphérique autour
centre de la zone de Brillouin :

$$p = \frac{(2m_p kT)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} F_{1/2}(\eta') \qquad (2.1$$

avec :

$$\eta' = -\eta - \delta\,; \qquad \delta = \Delta E/kT.$$

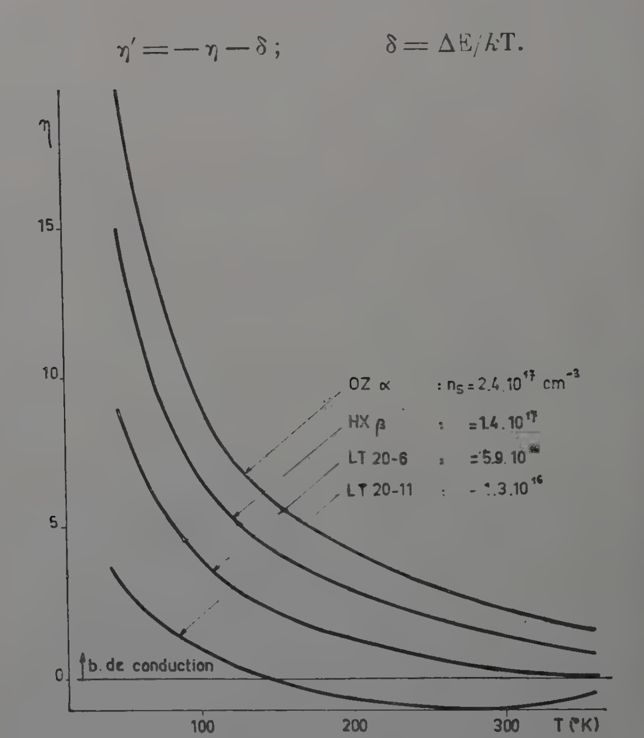


Fig. 2*a*. — InSb de type *n* : niveau de Fermi réduit en fonction de la température.

A toute température, le niveau de Fermi d'un échantillon défini p
son nombre de porteurs de charge à l'exhaustion n_s est solution
l'équation implicite :

$$n - p = n_s$$

où n et p ont les expressions (2.9) et (2.14).

Nous donnons à titre d'exemple, dans la figure 2, le résultat
calcul de η selon cette méthode, pour trois échantillons OZα, H
et LT 20-11, de type n (fig. 2*a*) et un échantillon de type p (fig. 2*b*).

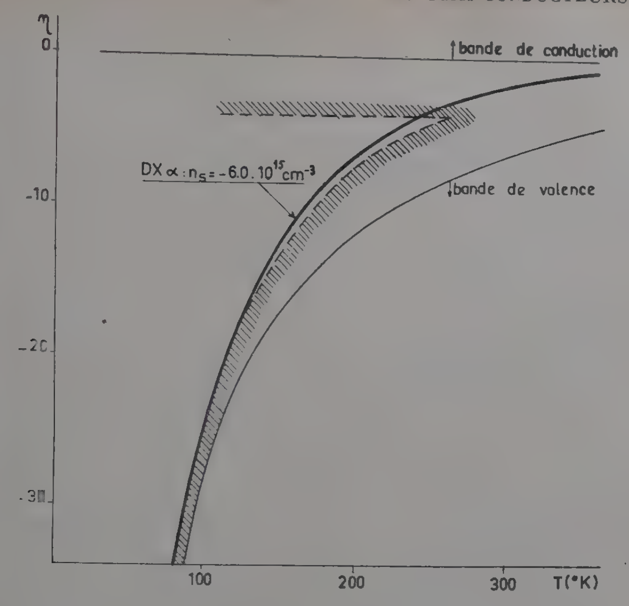


Fig. 2*b*. — InSb de type *p* : niveau de Fermi réduit en fonction de la température.

//////////// Région où la statistique classique n'est pas applicable.

Sur les effets particuliers aux basses températures. — Nous négligerons, dans la suite de ce travail, les effets particuliers aux basses températures. Nos expériences seront faites à des températures comprises entre 77 et 350° K ; c'est dans ce domaine seulement que nous avons pu observer des effets thermomagnétiques importants. Nous n'avons jamais trouvé une trace nette d'un effet d'entraînement par les phonons (24) (26). Nous supposerons les champs électriques suffisamment faibles pour que l'ionisation par choc soit négligeable et nous ne ferons aucun calcul relatif aux effets de transport dans la bande d'impureté. D'autre part, nous négligerons les effets oscillatoires, qui ne pourraient être observés qu'aux très basses températures. Nous supposerons que le temps de relaxation n'est pas influencé par le champ magnétique [Argyres et Adams (2) ont discuté la magnétorésistance dans le cas où H agit sur τ] ; enfin nous admettrons que le champ magnétique ne perturbe pas les niveaux d'énergie. Cette dernière hypothèse peut n'être pas valable aux forts champs magnétiques ; les corrections nécessaires dans ce cas pourraient être introduites de la manière discutée par Swanson (63) qui, étudiant l'effet Hall, conclut que la quantification des orbites dans le champ magnétique n'altérait pas la valeur de la constante de Hall à saturation.

2.3. **Effets thermomagnétiques des électrons libres.** — Considérons, dans l'antimoniure d'indium, un gaz de porteurs de charge (de charge q) caractérisé par son niveau de Fermi réduit η. Supposons qu'existe un temps de relaxation $\tau = \tau(\varepsilon)$. Appliquons un gradient de température et un champ magnétique dans les conditions décrites au paragraphe 2.1. Nous allons établir et résoudre l'équation de Boltzmann correspondant à ce problème.

Remarque sur le libre parcours moyen de porteurs de charge dans une bande non parabolique. — Nous remarquerons tout d'abord que, du fait que la relation $\varepsilon = m^* v^2/2$ n'est plus vérifiée, le libre parcours moyen $l = \tau v$ n'est plus donné, en fonction du temps de relaxation, par la formule $l = (2\varepsilon/m^*)^{1/2}\tau$. Dans la suite, nous n'utiliserons pas la notion de libre parcours moyen. Nous emploierons le temps de relaxation, qui d'ailleurs est souvent donné directement par les théories des mécanismes de dispersion (notamment dans le cas de la dispersion par les vibrations du réseau). Si, pour un mécanisme particulier, la théorie fournissait directement l, il faudrait convertir l en τ en tenant compte de la relaxation (2.8) entre l'énergie et la vitesse de l'électron.

Solution de l'équation de Boltzmann. — Dans le cas considéré, la variation de la fonction de distribution due aux forces extérieures est :

$$-\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_e = \frac{q}{\hbar}\left[\vec{E} + \frac{\hbar}{cm^*}\vec{k} \wedge \vec{H}\right].\overrightarrow{\text{grad}_k f} + \frac{\hbar}{m^*}\vec{k}.\overrightarrow{\text{grad}_r f}$$

et l'équation de Boltzmann s'écrit :

$$\frac{q}{\hbar}\left[\vec{E} + \frac{\hbar}{cm^*}\vec{k} \wedge \vec{H}\right].\overrightarrow{\text{grad}_k f} + \frac{\hbar}{m^*}\vec{k}.\overrightarrow{\text{grad}_r f} = -\frac{f - f_0}{\tau}. \quad (2.16)$$

Mettons f sous la forme (1.4), et cherchons s'il existe une solution telle que $\Phi(\vec{k}) = \vec{k}.\vec{c}(\varepsilon)$, c'est-à-dire, en définitive, cherchons une solution de la forme :

$$f = f_0 - \vec{k}.\vec{c}(\varepsilon) f_0'. \quad (2.17)$$

Supposant $\vec{H}$ perpendiculaire à $\overrightarrow{\text{grad}_r T}$, et négligeant les termes tels que $\vec{E}.\vec{c}$, petits devant la perturbation $\vec{E}$, nous aboutissons à la solution :

$$\vec{c} = \frac{\hbar}{m^*}\frac{\tau}{1 + (\alpha\tau H)^2}(\vec{P} - \alpha\tau\vec{H} \wedge \vec{P}) \quad (2.18)$$

où l'on a posé :

$$\alpha = q/m^* c \quad (2.19)$$

$$\vec{P} = q\vec{E} + T\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\varepsilon - \zeta}{T}\right)\overrightarrow{\text{grad}_r T}. \quad (2.20)$$

Nous pouvons alors calculer la densité de courant électrique :

$$\vec{J} = \frac{q}{4\pi^3}\frac{\hbar}{m^*}\int \vec{k} f \vec{dk} = -\frac{q}{4\pi^3}\frac{\hbar}{m^*}\int f_0' \vec{k}(\vec{k}.\vec{c})\vec{dk}. \qquad (2.21)$$

En écrivant que $\vec{J} = 0$, nous obtenons deux équations contenant E_x et E_y, d'où nous pouvons tirer directement :

$$Q = (qE_x - d\zeta/dx)/(qdT/dx) \qquad \text{et} \qquad B = E_y/(HdT/dx)$$

[cf. formules (2.2) et (2.3)].

En introduisant les notations :

$$\left.\begin{aligned} K_1(H) &= \int_0^\infty f_0' \frac{\tau\varepsilon^{3/2}d\varepsilon}{1+(\alpha\tau H)^2}; \qquad & K_2(H) &= \int_0^\infty f_0' \frac{\tau\varepsilon^{5/2}d\varepsilon}{1+(\alpha\tau H)^2} \\ L_1(H) &= \int_0^\infty f_0' \frac{\tau.\alpha\tau H.\varepsilon^{3/2}d\varepsilon}{1+(\alpha\tau H)^2}; \qquad & L_2(H) &= \int_0^\infty f_0' \frac{\tau.\alpha\tau H.\varepsilon^{5/2}d\varepsilon}{1+(\alpha\tau H)^2} \end{aligned}\right\} \qquad (2.22)$$

nous obtenons pour Q et B les expressions :

$$\frac{q}{k}Q = -\eta + \frac{1}{kT}\frac{\frac{K_2}{K_1} + \left(\frac{L_1}{K_1}\right)^2\frac{L_2}{L_1}}{1+\left(\frac{L_1}{K_1}\right)^2}, \qquad (2.23)$$

$$\frac{q}{k}BH = \frac{1}{kT}\frac{\frac{L_1}{K_1}\left(\frac{K_2}{K_1} - \frac{L_2}{L_1}\right)}{1+\left(\frac{L_1}{K_1}\right)^2}. \qquad (2.24)$$

Les formules (2 23) et (2.24) donnent de façon générale l'effet Seebeck et l'effet Nernst. Nous allons maintenant examiner quelques cas particuliers.

Effet Seebeck pour champ nul. — Si $H = 0$, $\vec{E}$ et $\vec{P}$ se réduisent à des vecteurs $\vec{E}_0$ et $\vec{P}_0$ dirigés suivant Ox, et $\vec{c}$ se réduit à :

$$\vec{c}_0 = \frac{\hbar}{m^*}\tau P_0. \qquad (2.25)$$

Le pouvoir thermoélectrique (pour champ magnétique nul) est donné par :

$$\frac{q}{k}Q(0) = -\eta + \frac{1}{kT}\frac{K_2(0)}{K_1(0)}. \qquad (2.26)$$

S'il existe un indice de dispersion r, Q(o) s'exprime simplement en fonction des $F_i(\eta)$:

$$\frac{q}{k}Q(0) = -\eta + \frac{(5/2+r)F_{3/2+r}(\eta)}{(3/2+r)F_{1/2+r}(\eta)}. \qquad (2.27)$$

En particulier, si les porteurs de charge sont des électrons ($q = -e$),

TABLEAU I

Effet Seebeck électronique (—eQ/k) pour différentes valeurs de r

r	Mécanisme de dispersion	Gaz d'électrons classique ($\eta \ll 1$)	Cas général	Gaz d'électrons très dégénéré ($\eta \gg 1$)
$-1/2$	Phonons acoustiques	$2-\eta$	$2\frac{F_1(\eta)}{F_0(\eta)}-\eta$	$\pi^2/3\eta$
$+1/2$	—	$3-\eta$	$\frac{3}{2}\frac{F_2(\eta)}{F_1(\eta)}-\eta$	$2\pi^2/3\eta$
$+3/2$	Impuretés ionisées	$4-\eta$	$\frac{4}{3}\frac{F_3(\eta)}{F_2(\eta)}-\eta$	π^2/η
r		$\frac{5}{2}+r-\eta$	$\frac{5/2+r}{3/2+r}\frac{F_{3/2+r}(\eta)}{F_{1/2+r}(\eta)}-\eta$	$(3/2+r)\pi^2/3\eta$

on retrouve, pour différentes valeurs de r et de η, les formules connues, reproduites sur le tableau I.

La figure 3 représente le pouvoir thermoélectrique, donné par la formule (2.27), en fonction du niveau de Fermi et de l'indice de dispersion.

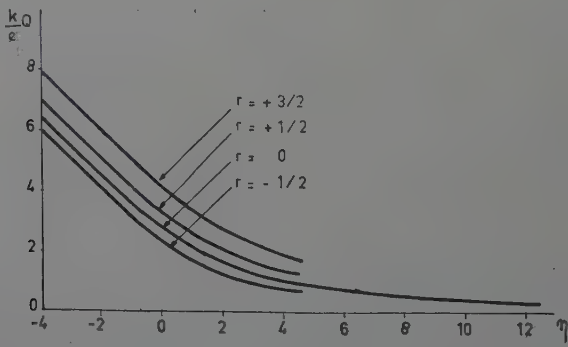


Fig. 3. — Pouvoir thermoélectrique en fonction du niveau de Fermi réduit, pour différentes valeurs de l'indice de dispersion.

Effets thermomagnétiques dans les champs magnétiques faibles. — A cause de la présence simultanée de τ au numérateur et au dénominateur des intégrales (2.22), Q et B [formules (2.23) et (2.24)] ne peuvent pas, dans le cas général, s'exprimer en fonction des F_i. Une telle sim-

lification est, au contraire, possible si on se limite aux champs suffisamment faibles pour que $(\alpha\tau H)^4$ soit négligeable devant 1.

Considérons l'effet MTE : $\Delta Q(H) = Q(H) - Q(0)$. En se limitant aux termes proportionnels à H^2, $\Delta Q(H)$ est la somme de deux termes :

$$\Delta Q(H) = \Delta_1 Q(H) + \Delta_2 Q(H) \tag{2.28}$$

$$\frac{q}{k}\,\Delta_1 Q(H) = \frac{1}{kT}\left[\frac{K_2(H)}{K_1(H)} - \frac{K_2(0)}{K_1(0)}\right] \tag{2.29a}$$

$$\frac{q}{k}\,\Delta_2 Q(H) = \frac{1}{kT}\left[\frac{L_1(H)}{K_1(H)}\right]^2\left[\frac{L_2(H)}{L_1(H)} - \frac{K_2(0)}{K_1(0)}\right]. \tag{2.29b}$$

Nous ne conserverons, dans les intégrales (2.22), que les termes indépendants de H et les termes en H ou en H^2. Nous obtenons ainsi, si τ est de la forme (1.7) :

$$\frac{q}{k}\,\Delta_1 Q(H) = -\alpha^2 H^2\,\frac{1}{kT}\,\frac{\ll \tau\varepsilon \gg}{\ll \tau \gg}\left(\frac{\ll \tau^3\varepsilon \gg}{\ll \tau\varepsilon \gg} - \frac{\ll \tau^3 \gg}{\ll \tau \gg}\right) \tag{2.30a}$$

$$\frac{q}{k}\,\Delta_2 Q(H) = -\alpha^2 H^2\,\frac{1}{kT}\left(\frac{\ll \tau^2 \gg}{\ll \tau \gg}\right)^2\left(\frac{\ll \tau\varepsilon \gg}{\ll \tau \gg} - \frac{\ll \tau^2\varepsilon \gg}{\ll \tau^2 \gg}\right) \tag{2.30b}$$

et par un calcul analogue portant sur B(0) :

$$\frac{q}{k}\,B(H)H = +\,\frac{\alpha H}{kT}\,\frac{\ll \tau^2 \gg}{\ll \tau \gg}\left(\frac{\ll \tau\varepsilon \gg}{\ll \tau \gg} - \frac{\ll \tau^2\varepsilon \gg}{\ll \tau^2 \gg}\right). \tag{2.31}$$

Ici :

$$\frac{\ll \varepsilon^i \gg}{\ll \varepsilon^j \gg} \equiv \frac{\int_0^\infty \varepsilon^{i+3/2} f_0' \, d\varepsilon}{\int_0^\infty \varepsilon^{j+3/2} f_0' \, d\varepsilon} = (kT)^{i-j}\,\frac{i+3/2}{j+3/2}\,\frac{F_{i+1/2}(\eta)}{F_{j+1/2}(\eta)}. \tag{2.32}$$

Nous pouvons effectuer les moyennes figurant dans les formules (2.30) et (2.31) en utilisant la formule (2.13), d'après la remarque faite au paragraphe 2.2 : nous exprimerons ΔQ et B.H en fonction, non pas du champ magnétique H, mais du paramètre de champ y :

$$y = \alpha H\,\frac{\ll \tau^2 \gg}{\ll \tau \gg} = \pm\,\mu_H H/c \tag{2.33}$$

(le signe — s'applique aux électrons, le signe + aux trous).

ΔQ et B.H sont, pour un gaz de porteurs de charge quelconque :

$$\frac{q}{k}\,\Delta_1 Q(H) = -y^2\,\frac{(5/2+3r)F_{3/2+3r}(3/2+r)F_{1/2+r} - (3/2+3r)F_{1/2+3r}(5/2+r)F_{3/2+r}}{(3/2+2r)^2 F^2_{1/2+2r}} \tag{2.34a}$$

$$\frac{q}{k}\,\Delta_2 Q(H) = -y^2\left[\frac{(5/2+r)F_{3/2+r}}{(3/2+r)F_{1/2+r}} - \frac{(5/2+2r)F_{3/2+2r}}{(3/2+2r)F_{1/2+2r}}\right]. \tag{2.34b}$$

$$\frac{q}{k}\,B(H).H = y\left[\frac{(5/2+r)F_{3/2+r}}{(3/2+r)F_{1/2+r}} - \frac{(5/2+2r)F_{3/2+2r}}{(3/2+2r)F_{1/2+2r}}\right]. \tag{2.35}$$

pour un gaz de porteurs de charge très dégénéré :

$$\frac{q}{k}\,\Delta_1 Q_m(H) = -\frac{2r\pi^2}{3\eta}\,y^2. \qquad (2.36$$

$$\frac{q}{k}\,\Delta_2 Q_m(H) = +\frac{r\pi^2}{3\eta}\,y^2. \qquad (2\ 36$$

$$\frac{q}{k}\,\Delta Q_m(H) = -\frac{r\pi^2}{3\eta}\,y^2. \qquad (2.3$$

$$\frac{q}{k}\,B_m(H).H = -\frac{r\pi^2}{3\eta}\,y \qquad (2.3$$

et pour un gaz de porteurs de charge « classique » :

$$\frac{q}{k}\,\Delta_1 Q_c(H) = -2ry^2\,\frac{\Gamma(5/2+3r)\Gamma(5/2+r)}{[\Gamma(5/2+2r)]^2} \equiv -2\theta r y^2. \qquad (2.39$$

$$\frac{q}{k}\,\Delta_2 Q_c(H) = ry^2. \qquad (2.39$$

$$\frac{q}{k}\,\Delta Q_c(H) = -(2\theta - 1)ry^2. \qquad (2.4$$

$$\frac{q}{k}\,B_c(H).H = -ry. \qquad (2.4$$

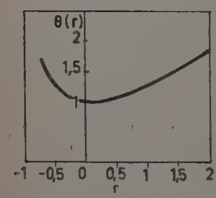


Fig. 4. — Fonction $\theta(r) = \dfrac{\Gamma\left(\frac{5}{2}+3r\right).\Gamma\left(\frac{5}{2}+r\right)}{\left[\Gamma\left(\frac{5}{2}+2r\right)\right]^2}$

(Le facteur θ est représenté, en fonction de r, sur la figure 4). De formules (2.34) à (2.41), nous tirerons les conclusions suivantes :

a) *L'effet MTE et l'effet Nernst sont nuls si* r = 0 ; *l'un ou l'autr de ces effets change son signe avec* r.

Telle est la raison pour laquelle les effets thermomagnétiques peu vent être précieux pour la détermination du mécanisme de dispersion

b) *Aux faibles champs magnétiques, l'effet Nernst est propor tionnel au champ, et l'effet MTE au carré du champ.*

c) L'effet Nernst peut être considéré comme proportionnel à r que que soit le niveau de Fermi ; l'effet MTE ne l'est que dans le cas d'u gaz de porteurs de charge très dégénéré ; dans ce dernier cas il exist une relation simple entre les grandeurs des effets Nernst et MTE :

$$\frac{\Delta Q_m(H)}{H^2} = \pm\frac{\mu_H}{c}\,B_m(H). \qquad (2.42$$

Ces conclusions se dégagent également des figures 5 et 6, qui repré-entent, selon les formules (2.34) et (2.35), $qB(H)H/ky$ et $q\,\Delta Q(H)/ky^2$ n fonction de η

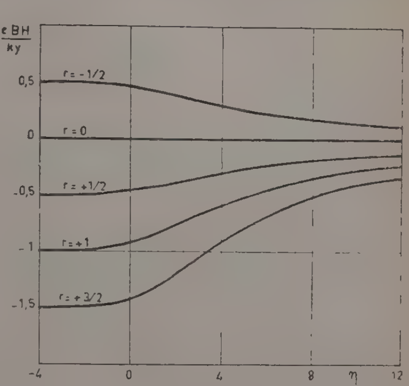


Fig. 5. — Effet Nernst : qBH/ky, en fonction du niveau de Fermi réduit, pour différentes valeurs de l'indice de dispersion r (champs magnétiques faibles).

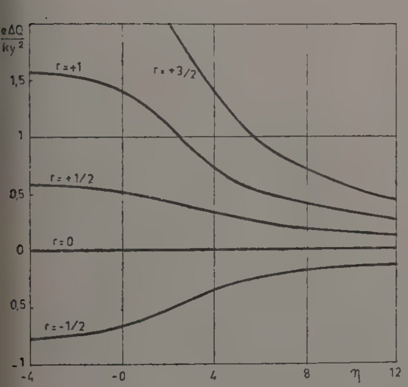


Fig. 6. — Effet MTE : $q\,\Delta Q/ky^2$, en fonction du niveau de Fermi réduit, pour différentes valeurs de l'indice de dispersion (champs magnétiques faibles).

Effets thermomagnétiques dans les champs magnétiques intenses. — Quand $H \rightarrow \infty$, $(L_1/K_1) \rightarrow \infty$, les formules (2.23) et (2.24) montrent que :

$$\left\{\begin{array}{l} \frac{q}{k}\,Q \rightarrow -\eta + \frac{1}{kT}\,\frac{L_2(\infty)}{L_1(\infty)} \\ \frac{q}{k}\,BH \rightarrow 0. \end{array}\right.$$

D'après (2.22), les intégrales K_i et L_i tendent, dans les mêmes conditions, vers :

$$K_1(\infty) = \frac{1}{\alpha^2H^2} < \frac{1}{\tau} > ; \qquad K_2(\infty) = \frac{1}{\alpha^2H^2} < \frac{\varepsilon}{\tau} >$$

$$L_1(\infty) = \frac{1}{\alpha H} < 1 > ; \qquad L_2(\infty) = \frac{1}{\alpha H} < \varepsilon >.$$

En négligeant les effets quantiques possibles aux basses température nous obtenons le résultat, très simple :

$$B(\infty) = 0 \qquad (2.43$$

$$\frac{q}{k}\,\Delta Q(\infty) = -\eta + \frac{5}{3}\frac{F_{3/2}(\eta)}{F_{1/2}(\eta)}. \qquad (2.43$$

Il résulte des formules (2.43) que :

a) *L'effet thermoélectrique dans un champ transversal infini n dépend pas du mécanisme de dispersion*, il ne dépend que de η [fo mule (2.43*b*)].

b) Si $r = 0$, $Q(\infty) = Q(0)$, en accord avec la conclusion *a*) du par graphe précédent.

c) Si $r \neq 0$, l'effet MTE pour champ infini est égal à :

$$\frac{q}{k}\,\Delta Q(\infty) = \frac{5}{3}\frac{F_{3/2}(\eta)}{F_{1/2}(\eta)} - \frac{5/2 + r}{3/2 + r}\frac{F_{3/2+r}(\eta)}{F_{1/2+r}(\eta)}. \qquad (2.4$$

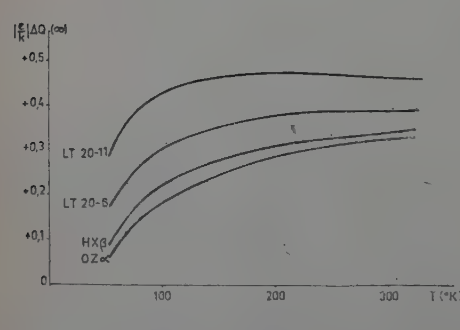


Fig. 7. — Effet MTE électr nique théorique, pour u champ infini : $e\Delta Q(\infty)/k$ en fonction de la tempéra ture, pour $r = +1/2$.

OZ $\alpha : n_s = +2{,}4 \cdot 10^{17}$ cm
HX $\beta : n_s = +1{,}4 \cdot 10^{17}$
LT 20-6 $: n_s = +5{,}9 \cdot 10^{16}$
LT 20-11 $: n_s = +1{,}3 \cdot 10^{16}$

Nous donnons sur la figure 7 les courbes théoriques de $\Delta Q(\infty)$ e fonction de la température, en supposant $r = +1/2$, pour les troi échantillons de type *n* ($q = -e$) dont la figure 2*a* donne le niveau d Fermi réduit.

d) Le coefficient de Nernst dans un champ transversal infini est nu résultat qui a été prévu au paragraphe (1.5).

e) L'indépendance de $Q(\infty)$ vis-à-vis de *r* est un résultat importan qui se rapproche de celui concernant l'effet Hall : pour obtenir l nombre d'électrons libres, il est préférable de mesurer l'effet Hall dan un fort champ magnétique, car on s'affranchit alors de l'influenc de *r*.

f) Nous pouvons calculer de façon plus précise $\Delta Q(\infty)$ dans les ca limites « métallique » et « classique » :

$$\frac{q}{k}\,\Delta Q_m(\infty) = -r\pi^2/3\eta \qquad (2.45$$

$$\frac{q}{k}\,\Delta Q_c(\infty) = -r. \qquad (2.46$$

Un rapprochement des formules (2.37) et (2.45) permet d'induir

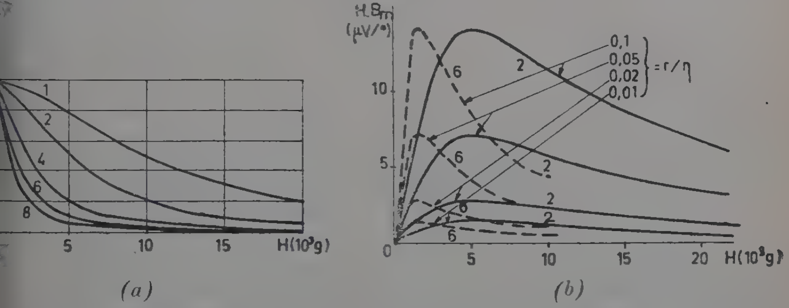
ıe, dans le cas de l'approximation « métallique », la loi $\Delta Q(H)$ ›urrait être de la forme :

$$\Delta Q_m(H) = \frac{y^2}{1 + y^2} \Delta Q_m(\infty) = \frac{1}{1 + y^2} \Delta Q_m(H)_{H \to 0} \qquad (2.47)$$

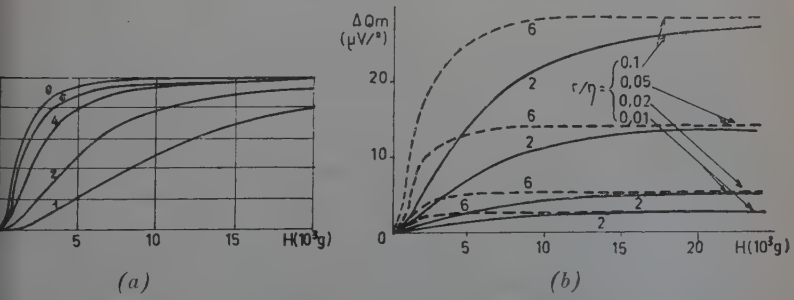
$Q_m(\infty)$ étant donné par la formule (2.45), ou $\Delta Q_m(H)_{H\to 0}$ par la forıule (2.37). Cette conclusion peut être en effet tirée d'un calcul direct $\Delta Q_m(H)$, que nous avons fait antérieurement (54), avec des condiıns aux limites quelque peu différentes, mais elle n'est valable que ›ur les échantillons très dégénérés. Dans les mêmes conditions, le ›efficient de Nernst est :

$$B_m(H) = \frac{1}{1 + y^2} B_m(H)_{H \to 0} \qquad (2.48)$$

ı $B_m(H)_{H\to 0}$ est donné par la formule (2.38). Les lois (2.48) et (2.47) ›nt illustrées par les figures 8*a* et 9*a* : les figures 8*b* et 9*b* donnent les



g. 8. — Effet Nernst en fonction du champ magnétique, pour un gaz d'électrons dégénéré [à côté des courbes, les valeurs de μ_H (10^4 cm²/V.sec)].
$B_m(H)/B_m(0)$, pour différentes valeurs de la mobilité de Hall μ_H.
Tension de Nernst, $B_m(H)$, pour différentes valeurs de μ et de r/η.



. 9. — Effet MTE en fonction du champ magnétique pour un gaz l'électrons dégénéré [à côté des courbes, les valeurs de μ (10^4 cm²/V.sec)].
$\Delta Q_m(H)/\Delta Q_m(\infty)$, pour différentes valeurs de la mobilité de Hall μ_H.
Tension MTE, $\Delta Q_m(H)$, pour différentes valeurs de μ_H et de r/η.

courbes théoriques représentant B_m et ΔQ_m en fonction de H, p
différentes valeurs de la mobilité d'une part, et du paramètre
d'autre part.

2.4. **Effets thermomagnétiques ambipolaires.** — Après avoir é
dié, au paragraphe 2.3, les effets thermomagnétiques dûs aux électr
seuls ou aux trous seuls, considérons maintenant un semi-conduct
contenant simultanément des électrons et des trous (semi-conduct
« mixte ».

Nous supposerons le mécanisme de dispersion des trous déc
comme celui des électrons, par un temps de relaxation et par un ind
de dispersion r'.

Le calcul de Q, ΔQ et B a été fait par une méthode analogue à ce
du paragraphe 2.3. Nous n'en donnerons que les résultats :

a) *L'effet Seebeck* Q est la somme d'une contribution électroni
et d'une contribution lacunaire, selon la formule connue (15) (66) (7

$$Q = \frac{\sigma_n}{\sigma_n + \sigma_p} Q_n + \frac{\sigma_p}{\sigma_n + \sigma_p} Q_p \qquad (2.4$$

σ_n et σ_p sont les contributions électronique et lacunaire à la conduc
vité électronique totale ; Q_n est donné par la formule (2.27) où l
fait $q = -e$; Q_p est donné par la même formule (2.27) où l'on re
place q par $+e$, r par r' et η par $-\eta - \delta$.

Cette formule peut être développée en employant la statistique cl
sique, ce qui est légitime pour un échantillon mixte ; on obtient alo
en posant : $s = n/p$; $b = \mu_n/\mu_p$:

$$\frac{e}{k} Q = \frac{bs - 1}{bs + 1} \left(\frac{5 + r + r' + \delta}{2} \right) + \text{Log} \sqrt{s \left(\frac{m_p}{m_n} \right)^{3/2}}. \qquad (2.5$$

b) *Les effets thermomagnétiques.* ΔQ et B sont la somme de tr
termes, selon les formules :

$$\Delta Q = \frac{\sigma_n}{\sigma_n + \sigma_p} \Delta Q_n + \frac{\sigma_n \sigma_p}{(\sigma_n + \sigma_p)^2} \Delta Q_a + \frac{\sigma_p}{\sigma_n + \sigma_p} \Delta Q_p \qquad (2.$$

$$B = \frac{\sigma_n}{\sigma_n + \sigma_p} B_n + \frac{\sigma_n \sigma_p}{(\sigma_n + \sigma_p)^2} B_a + \frac{\sigma_p}{\sigma_n + \sigma_p} B_p \qquad (2.$$

— un terme *électronique*, qui est celui étudié au paragra
[formules (2.23) et (2.24), avec $q = -e$] ;

— un terme *lacunaire*, qui peut être obtenu des mêmes formu
avec $q = +e$. Ce terme est négligeable, même pour des champs mag
tiques relativement intenses ($H < 10^4$ g), à cause de la faible mo
lité μ_p des trous ;

— un troisième terme, dit *ambipolaire*.

Une expression complète de Q et de B, valable sous la seule rest
tion que $(\mu_{H_p} H/c)$ reste négligeable devant l'unité, est ainsi obten

c) *Nous nous limitons maintenant au cas des champs magnéti-*
es faibles, au sens du paragraphe 2.3. Les formules finales don-
nt ΔQ et B sont alors les suivantes :

$$\left.\begin{aligned} \frac{\Delta Q(H)}{y^2} &= \frac{\sigma_n}{\sigma_n+\sigma_p}(2\theta-1)r \ldots \\ &\ldots + \frac{\sigma_n\sigma_p}{(\sigma_n+\sigma_p)^2}\left[r+(2\theta-1)(5+r+r'+\delta)\frac{\sigma_n}{\sigma_n+\sigma_p}\right] \end{aligned}\right\} \qquad (2.53)$$

$$\frac{e}{k}\,\frac{B(H)H}{y} = \frac{\sigma_n}{\sigma_n+\sigma_p}r + \frac{\sigma_n\sigma_p}{(\sigma_n+\sigma_p)^2}(5+r+r'+\delta). \qquad (2.54)$$

Ici σ_n et σ_p s'entendent pour champ magnétique nul ; θ et y ont été
finis au paragraphe 2.3 ; nous rappelons que :

$$y = -\frac{\mu_{Hn}H}{c} \qquad (2.55)$$

μ_{Hn} est la mobilité de Hall des *électrons*.

Il convient de tirer quelques conclusions de ce calcul. Tout d'abord
s *effets ambipolaires sont plus importants* que les effets électro-
ques, à cause du facteur $(5 + r + r' + \delta)$, qui est de l'ordre de gran-
ur de 12 ; la raison en est que, en plus de l'énergie transportée par
s électrons et par les trous dans le gradient de température, les pai-
s électron-trou transportent avec elles l'énergie d'activation ΔE (nous
ons, dans les formules ci-dessus, négligé un terme supplémentaire
nant de la variation de ΔE avec T). Ensuite *les effets ambipolaires,*
nc les effets totaux également, dépendent peu des mécanismes
dispersion, car $(r + r')$ reste faible devant $5 + \delta$. A l'opposé du cas
un semi-conducteur non mixte, les effets thermomagnétiques dans un
mi-conducteur mixte sont différents de zéro, même si $r = r' = 0$; ils
lent alors :

$$\left.\begin{aligned} \frac{e}{k}\,\frac{\Delta Q(H)}{y^2} &= \frac{\sigma_n^2\sigma_p}{(\sigma_n+\sigma_p)^3}(5+\delta) \\ \frac{e}{k}\,\frac{B(H).H}{y} &= \frac{\sigma_n\sigma_p}{(\sigma_n+\sigma_p)^2}(5+\delta) \end{aligned}\right\} \qquad (2.56)$$

A cause du facteur $\sigma_p/(\sigma_n+\sigma_p)$, les effets ambipolaires sont toujours
gligeables dans les semi-conducteurs de type n, dès que b est élevé.

Les effets Nernst et MTE donnés par les formules (2.53) et (2.54)
nt représentés sur les figures 10 et 11 en fonction de la température,
ur l'échantillon de type p dont la figure $2b$ représente le niveau de
ermi réduit. Nous avons tracé, en trait plein, la valeur pour $r = 0$
ormule (2.56)] ; en pointillé le terme électronique et le supplément au
rme ambipolaire, pour $r = +1/2$; en trait mixte l'effet total pour
$= +1/2$. Pour ce calcul on a supposé $b = 50$. Les courbes sont très
u sensibles à la valeur de b : par exemple la température du maxi-
um varie de quelques degrés seulement si b passe de 50 à 100.

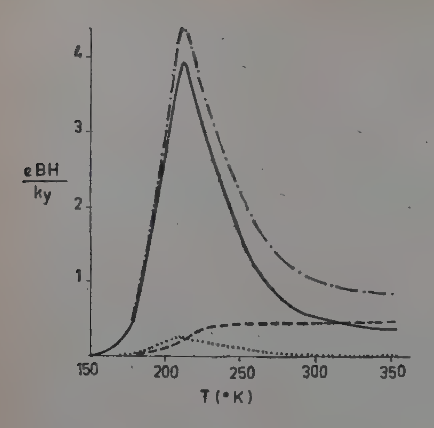


Fig. 10. — Effet Nernst ambi laire, en fonction de la tempé ture (échantillon InSb, n_s — $6{,}0 . 10^{15}$ cm^{-3}, $b = 50$).

——— Effet ambipolaire po $r = 0$.

.... Supplément au terme a bipolaire pour $r = 1/2$.

– – – – Effet électronique po $r = 1/2$.

—·—· Effet Nernst total po $r = 1/2$.

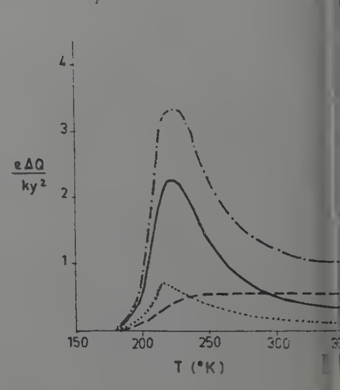


Fig. 11. — Effet MTE ambipolaire, en fonction de la température (échantillon InSb, $n_s = 6{,}0 . 10^{15}$ cm^{-3}, $b = 50$).

——— Effet ambipolaire pour $r = 0$.

.... Supplément au terme ambipolaire pour $r = 1/2$.

– – – – Effet électronique pour $r = 1/2$.

—·—· Effet Nernst total pour $r = 1/2$.

2.5. **Conclusions.** — Nous avons présenté dans ce chapitre la théo des effets thermomagnétiques, MTE et Nernst, dans l'hypothèse d' mécanisme de dispersion caractérisé par un indice r. Nous avons trou que, pour les faibles champs magnétiques H, l'effet MTE ΔQ est prop tionnel à H^2 et le coefficient de Nernst B est indépendant de H ; quand augmente, $\Delta Q(H)$ tend à se saturer, et $B(H)$ tend vers zéro selon d lois en général complexes. Des formules détaillées, calculables num riquement, ont été données dans différents cas.

Les cas d'un semi-conducteur « simple » et d'un semi-conducte « mixte » se distinguent nettement.

Dans les semi-conducteurs à un seul type de porteurs de charg l'effet MTE est du signe de l'indice de dispersion r, et l'effet Nernst signe opposé à r. Ces effets sont donc liés essentiellement à la natu du mécanisme de dispersion.

Dans les semi-conducteurs mixtes, l'effet MTE est positif et l'ef Nernst négatif ; cet effet ambipolaire passe par un maximum aigu fonction de la température, et est en valeur absolue plus important q l'effet « simple » ; il dépend très peu de r, mais dépend surtout rapport des conductivités d'électron et de trou.

Il est intéressant enfin de comparer les résultats obtenus à ceux qui oncernent la *magnétorésistance*. Celle-ci a été calculée par la même méthode que l'effet MTE ; la formule obtenue peut, en appliquant la tatistique classique, être mise sous la forme :

$$\frac{\sigma(0) - \sigma(H)}{\sigma(0)} = y^2 \left[\frac{\sigma_n}{\sigma_n + \sigma_p} (\theta - 1) + \frac{\sigma_n \sigma_p}{(\sigma_n + \sigma_p)^2} \right]. \qquad (2.57)$$

On aperçoit ici un terme ambipolaire indépendant du mécanisme de ispersion, et un terme électronique, plus petit, qui dépend essentiellement de ce mécanisme. Mais on constate une différence importante vec l'effet MTE : c'est que la magnétorésistance électronique, si elle épend de r, *ne change pas de signe avec* r ; elle est donc moins favoable pour l'étude du mécanisme de dispersion. Il en est d'ailleurs de nême de la variation du coefficient de Hall avec le champ magnétique. Enfin la magnétorésistance thermique $\Delta\sigma_t$, qui n'a pu jusqu'ici être nesurée avec une précision suffisante, ne peut fournir actuellement des enseignements utilisables.

En conclusion, la présente théorie conduit à retenir les effets thermomagnétiques électroniques pour rechercher la nature du mécanisme de lispersion des électrons.

CHAPITRE III

Mesure des propriétés thermomagnétiques de l'antimoniure d'indium.

3.1. **Préparation de l'antimoniure d'indium.** — Nous décrirons ommairement la préparation de l'antimoniure d'indium, telle qu'elle a été réalisée dans notre laboratoire (56).

a) *Préparation d'indium et d'antimoine chimiquement purs.* — L'indium commercial est transformé en $InCl_3$; ce chlorure est ensuite lébarrassé de ses impuretés par des méthodes sélectives appropriées (19). L'antimoine est transformé en $SbCl_3$ qui est distillé.

$InCl_3$ et $SbCl_3$ sont ensuite électrolysés, pour restituer respectivement In et Sb purifiés.

Les produits ainsi obtenus contiennent moins de 1 ppm de chaque mpureté métallique, ainsi que l'ont démontré des analyses spectrographiques semi-quantitatives.

b) *Fusion stœchiométrique et fusion de zone.* — L'indium et l'antimoine purifiés sont fondus en proportion stœchiométrique ; l'antimoniure d'indium ainsi obtenu contient environ 2 à 5.10^{16} impuretés électriquement actives par centimètre cube.

Par une fusion de zone convenablement conduite, d'environ 15 passes, il a été possible d'obtenir des lingots de longueur 18 cm, de section 1 cm², dont la moitié antérieure avait une pureté comprise entre 5.10^{14} et 10^{15} cm^{-3}. On peut obtenir à partir de ces lingots, des échantillons de type *n* ou *p*, de pureté comprise entre 5.10^{14} et 5.10^{17} cm^{-3}. Eventuellement on a utilisé, pour obtenir de petits échantillons de type *n* de pureté déterminée à l'avance, des additions contrôlées de tellurure d'antimoine Sb_2Te_3.

c) *Tirage de monocristaux.* — Par la méthode de Kyropoulos, on a obtenu des monocristaux d'antimoniure d'indium. La fusion était obtenue par un four à résistance, dans une atmosphère d'argon.

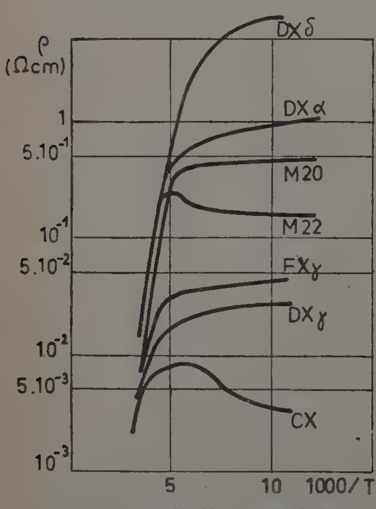


Fig. 12. — InSb : résistivité en fonction de la température.

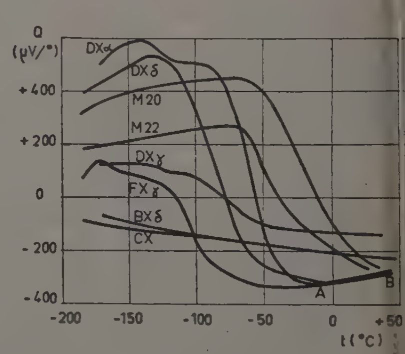


Fig. 14. — InSb : pouvoir thermoélectrique en fonction de la température (constante de Hall des différents échantillons : cf. fig. 13).

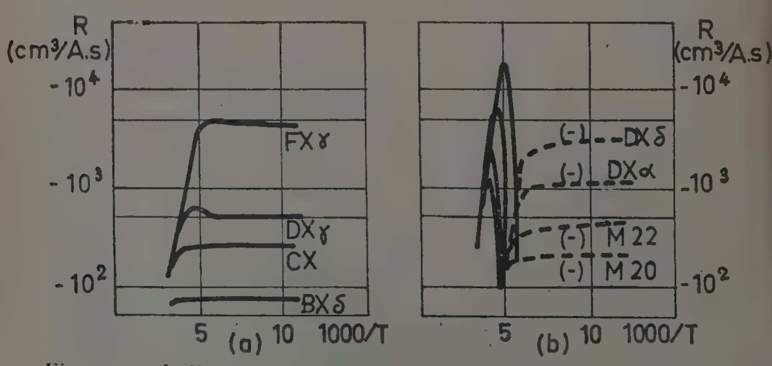


Fig. 13. — InSb : constante de Hall en fonction de la température. *a* : échantillons de type *n* ; *b* : échantillons de type *p*.

3.2. Méthodes de mesure des différents effets de transport. — Nous avons mesuré, la conductivité électrique et l'effet Hall d'une part, l'effet Seebeck et les effets thermomagnétiques d'autre part. Nous nous bornerons à décrire ici les conditions générales de ces mesures.

La gamme de température couverte était 77-350° K ; celle de champs magnétiques 0-7 000 gauss. Pour les mesures thermiques, le montage réalisé assurait des conditions « isothermes » au sens du paragraphe 2.1 : le gradient de température transversal dans l'échantillon était inférieur au 1/2 000 du gradient longitudinal.

En général, nous avons opéré à champ constant. Les différentes grandeurs électriques étaient enregistrées en fonction de la température. La correction des effets parasites était assurée de façon semi-automatique. Le potentiomètre enregistreur, de construction particulière, donnait une précision de 5 μV sur les tensions mesurées.

3.3. Propriétés électriques et pouvoir thermoélectrique de l'antimoniure d'indium. — Les échantillons étudiés avaient des caractéristiques (pureté, mobilité) qui sont indiquées au tableau II.

Les figures 12, 13 et 14 représentent σ, R_H et Q en fonction de la température pour certains de ces échantillons.

TABLEAU II. — *Caractéristiques d'échantillons d'antimoine d'indium.*

Échantillons		A 77° K		T (° K)	μ_H (10^4 cm²/V.sec)
Monocristaux	Polycristaux	R_s (cm³/A.sec)	n_s (cm^{-3})		
OZ α		— 26	$+ 2,4.10^{17}$	297	5,0
	SX	— 26	$+ 2,4.10^{17}$	203	2,0
				303	1,8
	HX β	— 45	$+ 1,4.10^{17}$	299	4,0
	OX β	— 54	$+ 1,2.10^{17}$	203	2,9
				303	3,3
	RX	— 87	$+ 7,2.10^{16}$	203	2,2
				303	1,4
LT 20/6		— 108	$+ 5,9.10^{16}$	300	4,0
	C 6	— 320	$+ 1,9.10^{16}$	242	10,2
LT 20/2		— 450	$+ 1,4.10^{16}$	203	8,6
				293	3,9
LT 20/11		— 502	$+ 1,3.10^{16}$	299	7,3
	IX δ	— 6 900	$+ 9,1.10^{14}$	205	9,8
				267	7,7
	FX α	+ 1 850	$- 3,4.10^{15}$	303	7,6
	DX α	+ 1 040	$- 6,0.10^{15}$	303	7,8
M 24 α		+ 270	$- 2,3.10^{16}$		
M 24 β		+ 270	$- 2,3.10^{16}$		
	JX α	+ 170	$- 3,7.10^{16}$		
M 32		+ 81	$- 7,7.10^{16}$		
M 38		+ 40	$- 1,6.10^{17}$	203	$\mu_p = 0.14$

3.4. Discussion de résultats antérieurs relatifs au mode de dispersion dans InSb. — Nous avons tenté en 1956 (55) (56) de déterminer, à partir de σ, R_H et Q, les masses efficaces des électrons et des trous. En effet, on peut tirer le produit $m_n m_p$ de σ et R_H ; d'autre part Q peut fournir le rapport m_n/m_p, par la formule (2.50), qui est applicable dans le domaine de température AB indiqué sur la figure 14. Le rapport $b = \mu_n/\mu_p$ est également déduit de cette expérience. Mais il est nécessaire d'introduire dans la formule (2.50) une valeur de r. c'est-à-dire de faire une hypothèse sur le mécanisme de dispersion. En supposant la dispersion causée par les phonons acoustiques, nous avons obtenu les résultats indiqués au tableau III.

TABLEAU III

T (°)	b	m_n	m_p
263	52	0,019	0,29
283	47	0,023	0,24
313	42	0,026	0,21

Ces valeurs de m_n et m_p ont été reportées sur la figure 15, ainsi que celles trouvées par Tauc et Matyas (67) et par Weiss (70), obtenues par un calcul sensiblement équivalent à celui que nous venons d'exposer et avec la même hypothèse relative au mode de dispersion. Sur la même figure sont reportées enfin les valeurs obtenues par résonance de cyclotron.

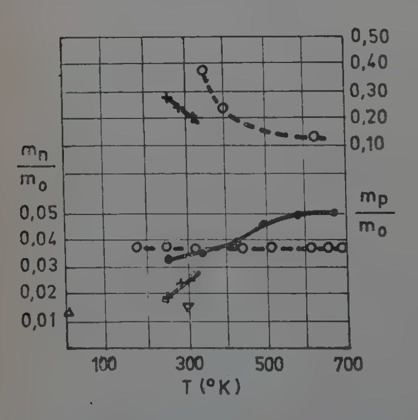


Fig. 15. — InSb : m_n/m_0 en fonction de la température, dans l'hypothèse $r = -1/2$.

—o—o— Tauc, Matyas (67).

—•—•— Weiss (70).

—+ · · +— Rodot et al. (56).

△ Résonance de cyclotron en hyperfréquences (18).

▽ Résonance de cyclotron en infrarouge (13).

On constate donc un désaccord entre la valeur de m_n déterminée par résonance de cyclotron et celle obtenue à partir du pouvoir thermoélectrique. Il est naturel, pour l'expliquer, de mettre en cause le choix arbitraire du mécanisme de dispersion. D'autre part la forme non parabol

que de la bande de conduction doit intervenir pour expliquer la variation de m_n avec T [cf. Stern (62)].

C'est la difficulté d'interprétation de ces résultats qui nous a conduit à étudier les effets thermomagnétiques. En effet le mécanisme de dispersion prédominant dans InSb apparaissait controversé.

Tous les travaux antérieurs à 1956 considéraient, implicitement ou explicitement, que la dispersion était produite par les phonons acoustiques aux températures moyennes et élevées ($T > 200^{\circ}$ K), et en particulier dans le régime intrinsèque, et par les impuretés ionisées aux températures plus basses.

Les lois expérimentales $\mu(T)$ dans le domaine de la dispersion de réseau ($T > 200^{\circ}$ K environ), ont été déterminées par Madelung et Weiss (45) et par Hrostowski et al. (34) qui ont obtenu :

$$\mu_n \propto T^{-1,68} \qquad \mu_p \propto T^{-2,1}.$$

A l'appui de l'hypothèse de dispersion par les phonons acoustiques, on doit mentionner le travail de Howarth, Jones et Putley (32), sur la variation de la constante de Hall avec le champ magnétique, entre 77 et 300° K, dans les échantillons à conduction mixte. Cependant, pour la même étude, Hilsum et Barrie (31) admettent que $r = 0$. En fait, ces travaux portaient sur des effets ambipolaires, pour lesquels nous avons montré que le mécanisme de dispersion n'était pas déterminant.

D'autre part, Keyes (38) a déduit de mesures sous pression que, dans le cas de la dispersion « acoustique » (théorie du potentiel de déformation), la mobilité des électrons devrait être de 10^7 cm²/V.sec à 300° K, ce qui est 150 fois grand que la valeur observée.

En 1957, Ehrenreich (20) (21) calcula l'effet, sur la mobilité des électrons, des trois mécanismes suivants : dispersion par les phonons optiques, par les phonons acoustiques et par les chocs électron-trou. Il utilisa la structure de bande de Kane. Il conclut que la dispersion « acoustique » est toujours négligeable et que la dispersion « polaire » est seule dominante, sauf aux températures supérieures à 500° K, où intervient aussi la dispersion « électron-trou ».

Par ailleurs, Harrison (28) a montré que le mécanisme de dispersion piézoélectrique (cf. § 1.4) n'était pas important dans l'antimoniure d'indium.

Il était donc nécessaire, devant les divergences constatées, de mieux préciser le mécanisme de dispersion prédominant, c'est pourquoi nous avons entrepris les études sur les effets thermomagnétiques qui sont exposés ci-après.

3.5. Mesures des effets thermomagnétiques dans l'antimoniure d'indium. — Séparation des effets électroniques et ambipolaires. Signe de ces effets. — L'effet MTE dans un champ magnétique constant $H = 3\,000$ gauss, a été mesuré, en fonction de la température, pour une série d'échantillons de type p et n (fig. 16). On peut distinguer

aisément l'effet purement électronique des échantillons de type n, dépendant peu de la température, de l'effet ambipolaire des échantillons de type p, qui croît, puis décroît rapidement quand la température augmente, et qui varie de plusieurs ordres de grandeur dans le domaine de température étudié. L'échantillon IX δ, bien qu'étant de type n et très pur, présente anormalement l'effet ambipolaire d'un échantillon de type p très pur, peut-être à cause d'une souillure accidentelle en cours de manipulation.

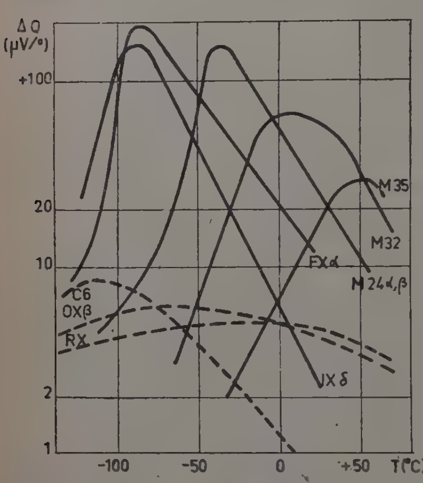


Fig. 16. — InSb : effet MTE en fonction de la température, pour H = 3 000 g (définition des échantillons, cf. tableau II).

--- type n ; —— type p.

Les deux monocristaux M24 α et β, d'orientation différente, présentent un effet MTE identique, à la précision des mesures près.

L'effet MTE ambipolaire est positif, conformément à la théorie. *D'autre part, l'effet MTE électronique des échantillons de type* n *a toujours été trouvé positif*, à toute température.

L'effet Nernst peut être comparé avec l'effet MTE pour différents échantillons sur la figure 17. L'effet Nernst ambipolaire et l'effet Nernst électronique sont toujours négatifs, ce qui concorde avec le signe des effets MTE.

Effets thermomagnétiques en fonction du champ magnétique. — Aux faibles champs magnétiques, Q commence par croître paraboliquement avec H, pendant que le coefficient de Nernst B reste pratiquement constant (fig. 18). Aux champs plus élevés, $\Delta Q/H^2$ et B diminuent (fig. 19 et 20), et ΔQ tend vers une limite $\Delta Q\ (\infty)$, pendant que B tend vers zéro. La saturation de ΔQ est rarement atteinte aux champs inférieurs à 7 000 gauss.

La comparaison avec la théorie est possible pour les échantillons dégénérés, pour lesquels nous disposons des formules (2.47) et (2.48). La figure 20 donne simultanément les courbes théoriques et expérimentales, telles qu'elles se présentent en général. Elle est relative à l'échantillon HXβ. La mobilité de Hall de cet échantillon, pour H > 2 000 gauss, est pratiquement indépendante de la température, et vaut $4 \cdot 10^4\ cm^2/V.sec$.

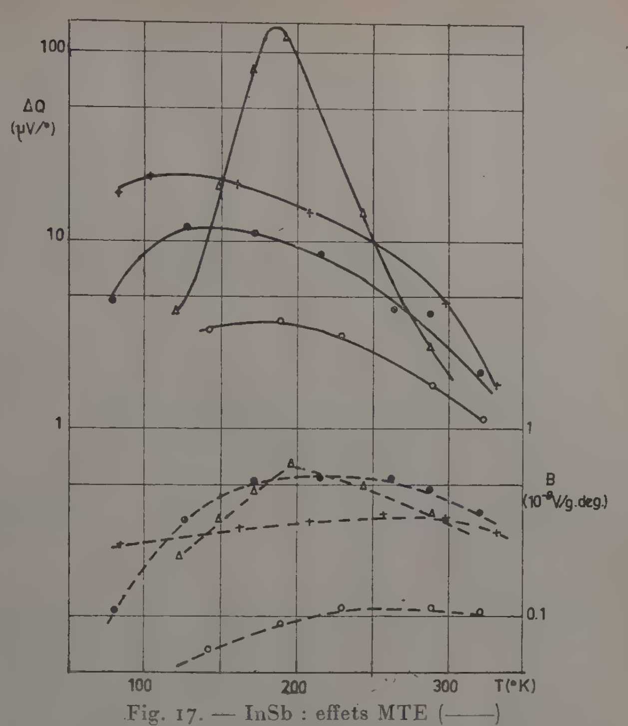


Fig. 17. — InSb : effets MTE (——)
et Nernst (– – –) en fonction de la température.
o HX β, $n_s = 1{,}4 . 10^{17}$, H = 3 000 g ; + LT 20-11, $n_s = 1{,}3 . 10^{16}$, H = 3 360 g ; • LT 20-6, $5{,}9 . 10^{16}$, 3 360 g ; Δ IX δ, $9{,}1 . 10^{14}$, 3 000 g.

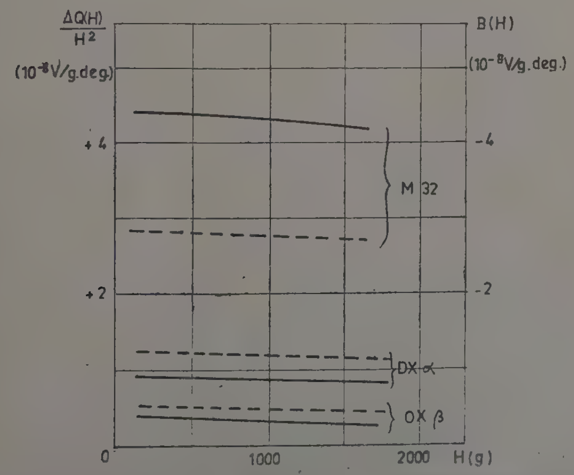


Fig. 18. — InSb : effets Nernst et MTE aux très faibles champs magnétiques.
—— $\Delta Q/H^2$ (300° K). – – – B (300° K).

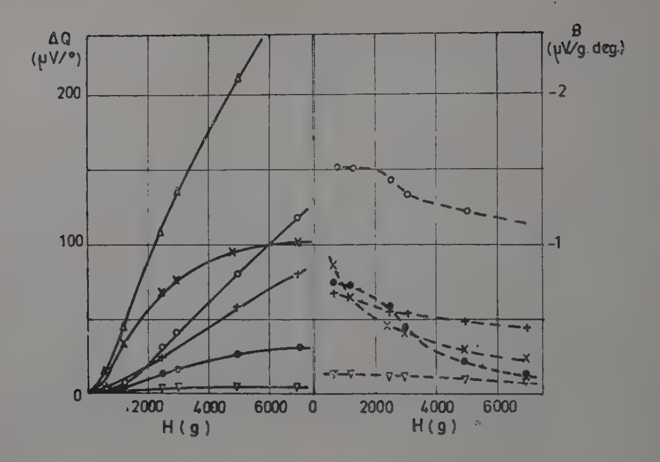


Fig. 19. — InSb : effets MTE et Nernst en fonction du champ magnétique.

Δ FX α, 203° K ; ∇ HX β, 299° K.
× IX δ, 165° K ; • JX α, 213° K.
+ IX δ, 230° K ; ○ JX α, 294° K.

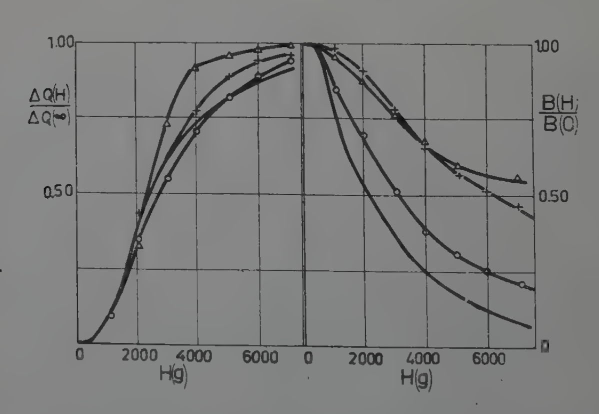


Fig. 20. — Effets thermomagnétiques en fonction du champ magnétique : comparaison de la théorie avec l'expérience.

—— Théorie [équations (2.47) et (2.48)].
○ 97° K
\+ 215° K InSb : $n_s = 1,4 . 10^{17}$ cm^{-3}
Δ 299° K.

our $H < 2\,000$ gauss, la mobilité de Hall est une fonction du champ, i a été mesurée ; ainsi, pour $H = 1\,000$ gauss, μ_H/μ a été trouvé égal 1,12 à 97° K, à 0,83 à 215° K, à 0,57 à 299° K. Les courbes théoriques la figure 20 tiennent comptent de cette varation de μ_H.

La figure 20 montre que l'effet MTE suit convenablement la loi éorique, tandis que l'effet Nernst diminue moins vite quand le champ oît, que la théorie ne le prévoit. En fait la détermination de B (o) t malaisée, car elle provient de l'extrapolation de mesures de tensions ibles, donc comportant peu de précision.

Etude particulière des effets ambipolaires. — Dans la mesure où les fets thermomagnétiques ambipolaires dépendent peu des mécanismes dispersion des por eurs de charge (comme on l'a vu au § 2.4 ; . fig. 10 et 11), nous pouvons comparer de façon précise les résults théoriques et expérimentaux, et déduire de cette comparaison la leur du paramètre *b* (mais cette détermination est peu précise). Pour échantillon donné, *s* est connu à toute température ; la courbe de

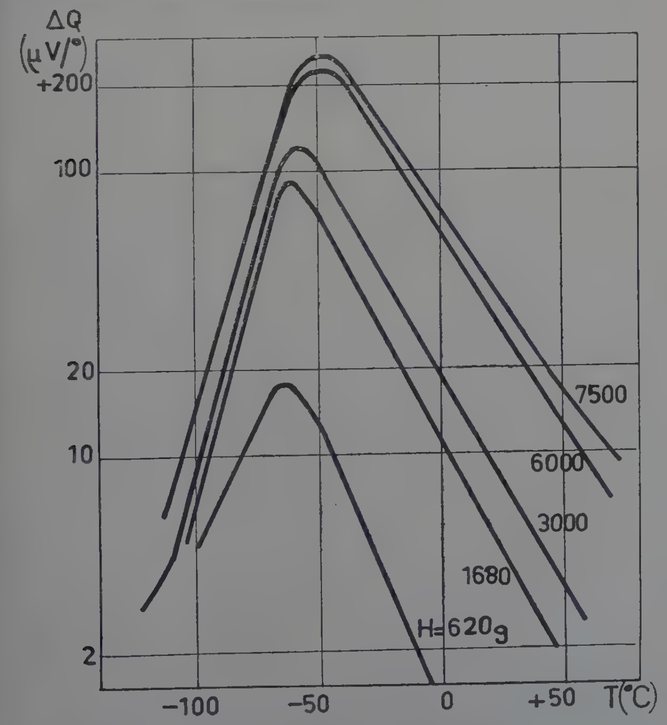


Fig. 21. — InSb : effet MTE ambipolaire
(type p : $n_s = -6{,}0 . 10^{15}$ cm^{-3}).

l'effet Nernst en fonction de T présente un maximum pour $bs = 1$ la courbe de l'effet MTE en fonction de T présente un maximum po $bs = 2$ [cf. formules (2.56)].

Nous vérifierons que l'accord entre la théorie et l'expérience est sati faisant. L'effet MTE de l'échantillon DXα est représenté sur la figure 2 en fonction de la température et pour différents champs magnétique Pour les champs faibles, le maximum de l'effet MTE se situe à 210° K en très bon accord avec celui relevé sur la courbe théorique (fig. 11 De plus, on peut observer, sur la figure 21, la variation avec le cham magnétique de la température du maximum, et en déduire que b, par voie de conséquence μ_n, décroît quand le champ magnétique aug mente.

Enfin, dans une série d'échantillons de type p, de pureté variabl telle que celle qui fait l'objet de la figure 16, le maximum de l'eff ambipolaire se déplace, comme il est prévisible, vers les basses temp ratures quand la pureté croît.

3.6. Mesures sur l'antimoniure d'indium : détermination de l'in dice de dispersion. — Il reste à interpréter la valeur absolue et le sign des effets thermomagnétiques électroniques. Nous tenterons ici un comparaison des résultats expérimentaux avec la théorie du chapitre II et une détermination de l'indice de dispersion r des électrons dan l'antimoniure d'indium.

Utilisation des mesures aux champs très faibles. — Nous disposons d formules rigoureuses, calculables numériquement, pour les champ magnétiques très faibles. Nous pouvons donc interpréter, au moyen d ces formules, les courbes obtenues pour les effets thermomagnétique en fonction de H, au voisinage de $H = 0$. Considérons un échantillo mesuré à une température T ; η est donc connu. Les valeurs d $\Delta Q(H)/y^2$ et $B(H).H/y$ sont extrapolées pour $H = 0$. Elles sont ensuit comparées à celles des figures 5 et 6, traduisant les formules (2.34 et (2.35).

Toutes les valeurs expérimentales des effets Nernst et MTE s situent entre les courbes $r = 0$ et $r = +1/2$; r est ensuite détermin par interpolation linéaire entre ces deux courbes. Ceci constitue un bonne approximation, puisque, r étant voisin de 0, le facteur $\theta(r)$ de l formule (2.40) dépend peu de r.

Les valeurs de r ainsi obtenues pour une série d'échantillons à diffe rentes températures ne sont pas très cohérentes. La raison en est dou ble. D'une part, les tensions thermomagnétiques, aux champs voisin de zéro, sont faibles et mesurées avec peu de précision ; l'extrapolatio pour $H = 0$ est entachée d'une erreur importante. D'autre part, mobilité de Hall des électrons varie beaucoup avec H quand $H \sim$ Pour obtenir r par la présente méthode, il serait nécessaire de ten

mpte de cette variation, donc de réaliser une deuxième série de mesu- s en fonction du champ.

Nous avons obtenu des résultats bien meilleurs, en utilisant les esures faites dans des champs magnétiques intenses.

Utilisation des mesures aux champs intenses. — Les mesures faites dans s champs relativement intenses ($y > 1$) sont beaucoup plus précises e les mesures à faible champ. Pour ces champs magnétiques, d'autre rt, la mobilité de Hall est indépendante de H. Ces deux faits sont de ture à favoriser l'interprétation des effets thermomagnétiques. Tou- 'ois, si nous avons obtenu, dans le cadre de la théorie du chapitre II, xpression de l'effet MTE pour un champ infini, nous ne connaissons s, dans le cas général, la loi d'approche à la saturation ; nous avons abli cette loi [formule (2.47)] seulement si l'échantillon est très dégé- ré.

Nous tenterons, néanmoins, de déduire la valeur de r à partir des esures d'effet MTE aux champs magnétiques intenses, en supposant lable la formule (2.47). Nous considérons, dans ce but, une série échantillons monocristallins de type n : OZ α, LT 20-6, LT 20-2, ' 20-11 (cf. tableau II) ; sur ces échantillons, l'effet MTE a été mesuré fonction de la température, pour $H = 3600$ gauss. L'effet MTE a retenu de préférence à l'effet Nernst parce que, le plus souvent, ui-ci ne suit pas la loi du champ (2.48), comme on l'a vu au § 3.4.2. , fig. 20).

La méthode est la suivante : à partir de la tension MTE mesurée, us obtenons la tension MTE pour $H \to \infty$ au moyen de la for- ıle (2.47), où μ_H est la valeur de la mobilité de Hall, qui est esurée séparément.

Nous connaissons d'autre part, par voie théorique, le niveau de Fermi luit (cf. fig. 2), et par conséquent l'effet MTE théorique pour champ ini et pour $r = + 1/2$, qui a été représenté sur la figure 7.

En comparant les valeurs de $\Delta Q(\infty)$ ainsi obtenues respectivement r l'expérience et la théorie, nous observons que, s'il existe un indice dispersion r, sa valeur est comprise entre 0 et $+ 1/2$. Il est alors ssible de déterminer une valeur approchée de r par une simple inter- lation, c'est-à-dire en écrivant :

$$r = \frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta Q(\infty)_{\text{expér.}}}{\Delta Q(\infty)_{\text{théor.}(r=1/2)}}$$

nterpolation est ici presque rigoureuse, comme le montrent les formu- (2.45) et (2.46).

La figure 22 représente, en fonction de la température, les valeurs nsi calculées de l'indice de dispersion pour les quatre échantillons. constate sur cette figure que, *aux températures supérieures à* ›0° K, *ces valeurs se placent sensiblement sur une même courbe.*

Aux températures plus basses, apparaissent des écarts entre les diff rents échantillons, probablement liés à l'intervention de la dispersio d'impureté.

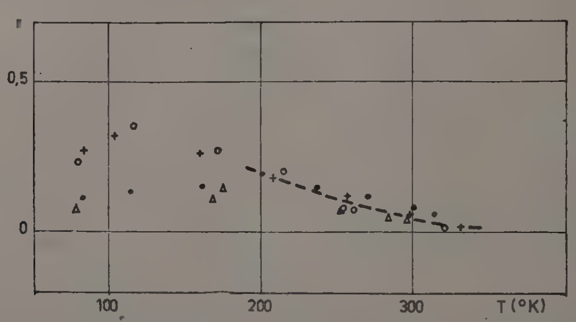


Fig. 22. — InSb : valeurs de l'indice de dispersion déduites des mesures de l'effet MTE aux champs magnétiques intenses.

Échantillons : + LT 20-11.
(Cf. tableau II) o LT 20-2.
• LT 20-6.
Δ OZ α.

Conclusion. — En admettant que la dispersion des électrons dans InS peut être caractérisée par un seul indice de dispersion r, nous avons p vérifier, dans toutes les mesures faites, que r est compris entre et $+ 1/2$. Nous avons pu déduire des mesures à champ magnétiqu élevé des valeurs numériques de r, que représente la figure 22.

Ces résultats ne semblent pas pouvoir raisonnablement être interpré tés dans l'hypothèse où les imperfections prédominantes sont les phonon acoustiques et les impuretés ionisées. En effet, la dispersion par le phonons acoustiques est caractérisée par $r = -1/2$; nos résultat expérimentaux, même aux températures élevées, sont très différent de cette valeur, et le signe négatif n'a jamais été observé.

Cette conclusion prendra sa pleine valeur lorsque nous auron montré (chap. V) qu'il en est tout autrement pour le tellurure d mercure HgTe. Dans ce dernier composé, r est négatif aux températu res élevées, et l'affirmation de la prédominance des phonons acousti ques s'ensuit nécessairement.

La seule hypothèse qui permette actuellement d'interpréter nos résul tats est que *la dispersion par les vibrations optiques est le méca nisme prédominant*, et nous confirmons ainsi par une autre voie le conclusions d'Ehrenreich [1].

[1] Voir note, page 1139.

CHAPITRE IV

Deux méthodes de calcul applicables aux effets de transport lans le cas de la dispersion par les vibrations optiques.

Nous avons, dans le chapitre II, calculé les effets thermomagnétiques vec l'hypothèse que le mécanisme de dispersion des électrons était aractérisé par un indice r bien défini. Puis dans le chapitre III, nous vons montré que, dans le cas de l'antimoniure d'indium, si l'on uppose l'existence d'un indice de dispersion, celui-ci ne peut avoir u'une valeur positive faible : nous avons été amenés à considérer omme valable l'hypothèse de la dispersion polaire.

Dans cette dernière hypothèse, la théorie du chapitre II ne permet pas e calcul des effets de transport, pour les raisons qui ont été données u paragraphe 1.4.4 traitant de la dispersion polaire. C'est cette lacune ue nous tentons de combler dans le présent chapitre

Dans ce but, deux méthodes seront utilisées.

La première applique au mécanisme de dispersion polaire l'approxi-nation du temps de relaxation. S'il existe un indice de dispersion, ous avons vu que, pour InSb, sa valeur est voisine de zéro, c'est--dire que τ est presque indépendant de ε. Si τ était égal à une onstante τ_0, tous les effets thermomagnétiques seraient nuls. Nous onsidérerons comme une perturbation faible l'écart de τ par rapport à a constante τ_0, et nous mettrons cet écart sous la forme la plus géné-ale d'un développement en série :

$$\tau = \tau_0\left(1 + \frac{A_1}{kT}\varepsilon + \frac{A_2}{(kT)^2}\varepsilon^2 + \dots\right) \qquad (4.1)$$

ù A_1, A_2, etc., sont des *paramètres*, petits respectivement devant $1/\eta$, $/\eta^2$, etc. Ce type d'approximation sera d'autant plus intéressant que ous pourrons, par ce même procédé, calculer l'incidence exacte de la tructure non parabolique de la bande de conduction, comme nous le nontrerons au paragraphe 4.1.

La deuxième méthode, qui ne retient pas la notion d'un temps de elaxation, traite l'équation de Boltzmann selon la méthode variation-elle [cf. Wilson, réf. 75, chap. X]. Cette méthode a été employée par hrenreich (20) pour calculer la conductivité et l'effet thermoélectrique ; otre but sera de l'employer lorsqu'un champ magnétique est présent.

Ces deux méthodes seront traitées respectivement aux paragra-hes 4.1 et 4.2.

4.1. Calcul des effets thermomagnétiques si le temps de relaxation est presque constant. — Forme des intégrales K et L. — L'introduction d'un temps de relaxation de la forme (4.1) va compliquer les intégrales K_1, K_2, L_1, L_2, définies par les formules (2.22).

Considérons, de façon générale, ces intégrales, sous la forme suivante :

$$K_1 = \int_0^\infty \frac{\tau_0\left(1 + \frac{B_1}{kT}\varepsilon + \frac{B_2}{(kT)^2}\varepsilon_2\right)}{1 + M_0^2H^2\left(1 + \frac{C_1}{kT}\varepsilon + \frac{C_2}{(kT)^2}\varepsilon^2\right)}\varepsilon^{3/2}\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\,d\varepsilon. \qquad (4.2a)$$

$$K_2 = \int_0^\infty \frac{\tau_0\left(1 + \frac{B_1}{kT}\varepsilon + \frac{B_2}{(kT)^2}\varepsilon^2\right)}{1 + M_0^2H^2\left(1 + \frac{C_1}{kT}\varepsilon + \frac{C_2}{(kT)^2}\varepsilon^2\right)}\varepsilon^{5/2}\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\,d\varepsilon. \qquad (4.2b)$$

$$L_1 = \int_0^\infty \frac{\tau_0 M_0 H\left(1 + \frac{D_1}{kT}\varepsilon + \frac{D_2}{(kT)^2}\varepsilon^2\right)}{1 + M_0^2H^2\left(1 + \frac{C_1}{kT}\varepsilon + \frac{C_2}{(kT)^2}\varepsilon^2\right)}\varepsilon^{3/2}\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\,d\varepsilon. \qquad (4.2c)$$

$$L_2 = \int_0^\infty \frac{\tau_0 M_0 H\left(1 + \frac{D_1}{kT}\varepsilon + \frac{D_2}{(kT)^2}\varepsilon^2\right)}{1 + M_0^2H^2\left(1 + \frac{C_1}{kT}\varepsilon + \frac{C_2}{(kT)^2}\varepsilon^2\right)}\varepsilon^{5/2}\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\,d\varepsilon. \qquad (4.2d)$$

où l'on a posé :

$$M_0 = \alpha\tau_0. \qquad (4.2bis)$$

La bande étudiée étant parabolique, l'hypothèse de l'existence d'un temps de relaxation de la forme (4.1) conduit précisément à la forme (4.2) des intégrales K et L, les constantes B, C, D ayant les valeurs :

$$\left.\begin{array}{ll} B_1 = A_1 & B_2 = A_2 \\ C_1 = D_1 = 2A_1 & C_2 = D_2 = A_1^2 + 2A_2 \end{array}\right\} \qquad (4.3)$$

Si maintenant nous supposons $\tau = \tau_0$, et si la bande étudiée a la forme de Kane, nous arrivons également aux expressions (4.3) des intégrales K et L, les constantes B, C, D ayant les valeurs :

$$\left.\begin{array}{ll} B_1 = A_1' & B_2 = A_2' \\ C_1 = 0 & C_2 = 0 \\ D_1 = A_1' & D_2 = A_2' \end{array}\right\} \qquad (4.4)$$

où :

$$\frac{A_1'}{kT} = \frac{\frac{5}{2} - 5\frac{m_n}{m_0}}{\Delta E}; \qquad \frac{A_2'}{kT} = \frac{1 - \frac{21}{2}\frac{m_n}{m_0}}{\Delta E^2}. \qquad (4.5)$$

Les formules (4.5) montrent que (A_1'/kT) et $(A_2'/(kT)^2)$ sont effectivement petits devant $(1/\eta)$ et $(1/\eta^2)$ respectivement.

Ainsi les formules (4.2) couvrent deux cas bien distincts :

— bande parabolique, et temps de relaxation de forme (4.1) ;

— temps de relaxation indépendant de l'énergie, et bande de Kane (L'introduction de la bande de Kane n'a pas pour seule conséquence l'introduction des paramètres A_1' et A_2' ci-dessus, mais aussi — et surtout — le changement du niveau de Fermi réduit, comme on l'a vu au paragraphe 2.2).

Les formules (4.2) couvrent aussi le cas plus complexe :

— bande de Kane, et temps de relaxation de forme (4.1), en prenant pour constantes B, C, D :

$$\left.\begin{aligned} B_1 &= A_1 + A_1' & B_2 &= A_2 + A_2' + A_1A_1' \\ C_1 &= 2A_1 & C_2 &= A_1^2 + 2A_2 \\ D_1 &= 2A_1 + A_1' & D_2 &= A_1^2 + 2A_2 + A_2' + 2A_1A_1' \end{aligned}\right\} \qquad (4.6)$$

Calcul des effets galvano- et thermomagnétiques au premier ordre. — A partir des formules (4.2), nous calculerons les effets magnétiques, en utilisant le fait que les termes en B, C, D sont petits. Nous poserons :

$$\frac{M_0^2H^2}{1 + M_0^2H^2} = \gamma. \qquad (4.7)$$

Nous obtenons ainsi, pour K_1 par exemple :

$$K_1 = \int_0^\infty \frac{\tau_0}{1 + M_0^2H^2}\, \varepsilon^{3/2} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\, d\varepsilon\, \frac{1 + \dfrac{B_1}{kT}\varepsilon + \dfrac{B^2}{(kT)^2}\varepsilon^2}{1 + \dfrac{\gamma C_1}{kT}\varepsilon + \dfrac{\gamma C_2}{(kT)^2}\varepsilon^2}$$

puis :

$$\left.\begin{aligned} K_1 = {} & \frac{\tau_0}{1 + M_0^2H^2}\frac{3}{2}(kT)^{3/2}F_{1/2} \\ & \left\{ 1 + \frac{5}{3}\frac{F_{3/2}}{F_{1/2}}(B_1 - \gamma C_1) + \frac{7}{3}\frac{F_{5/2}}{F_{1/2}}\left[B_2 - \gamma(C_2 + C_1B_1) + \gamma^2 C_1^2\right] \right\} \end{aligned}\right\} \qquad (4.8)$$

et des expressions analogues pour K_2, L_1, et L_2.

On peut en déduire les expressions de K_2/K_1, L_2/L_1, L_1/K_1, qui seront ensuite portées dans les formules (2.23) et (2.24). Considérons les termes du premier ordre, c'est-à-dire les termes en B_1, C_1, D_1.

Nous sommes amenés à poser :

$$\left.\begin{aligned} \chi_0 &= \frac{5}{3}\frac{F_{3/2}}{F_{1/2}} \\ \chi_1 &= \frac{5}{3}\frac{F_{3/2}}{F_{1/2}}\left(\frac{7}{5}\frac{F_{5/2}}{F_{3/2}} - \frac{5}{3}\frac{F_{3/2}}{F_{1/2}}\right) \\ \chi_2 &= \frac{5}{3}\frac{F_{3/2}}{F_{1/2}}\left(\frac{9}{5}\frac{F_{7/2}}{F_{3/2}} - \frac{7}{3}\frac{F_{5/2}}{F_{1/2}}\right) \end{aligned}\right\} \qquad (4.9)$$

et nous obtenons, en tenant compte de (4.6) :

$$\frac{q}{k} Q(o) = \frac{5}{3} \frac{F_{3/2}}{F_{1/2}} - \eta + \chi_1 (A_1 + A_1'). \tag{4.10}$$

$$\frac{q}{k} Q(\infty) = \frac{5}{3} \frac{F_{3/2}}{F_{1/2}} - \eta + \chi_1 A_1'. \tag{4.11}$$

$$\frac{q}{k} \Delta Q(\infty) = \frac{q}{k} \frac{B(o)}{M_0} = - \chi_1 A_1. \tag{4.12}$$

$$\Delta Q(H) = \frac{M_0^2 H^2}{1 + M_0^2 H^2} \Delta Q(\infty). \tag{4.13}$$

$$B(H) = \frac{1}{1 + M_0^2 H^2} B(o). \tag{4.14}$$

Ces formules appellent les remarques suivantes :

a) D'après (4.12), les effets thermomagnétiques sont différents de zéro, au premier ordre près, si τ a l'expression (4.1) ; par contre, si $A_1 = o$, la structure non parabolique de la bande ($A_1' \neq o$) n'est pas de nature à provoquer, à elle seule, des effets thermomagnétiques non nuls au premier ordre près.

b) D'après la formule (4.11), la structure non parabolique de la bande entraîne, pour l'expression (2.43*b*) de $Q(\infty)$, une correction, au premier ordre près ; par contre, comme on l'a déjà montré au paragraphe (2.3), le mécanisme de dispersion (c'est-à-dire A_1) n'intervient pas dans $Q(\infty)$.

c) La variation des effets thermomagnétiques dans le champ [formules (4.13) et (4.14)] est la même que celle déjà obtenue, dans le chapitre II, pour un gaz de porteurs de charge très dégénéré [formules (2.47) et (2.48)] mais le résultat est valable quelle que soit la dégénérescence du gaz de porteurs.

d) M_0 n'est pas exactement la mobilité μ, ni la mobilité de Hall μ_H. Nous pouvons calculer μ et μ_H par le même procédé que nous venons d'employer pour le calcul de ΔQ et B. Nous obtenons ainsi :

$$\mu(o) = \frac{q}{m^*} < \tau > = | M_0 | \left[1 + (B_1 - A_1')\chi_0\right]. \tag{4.15}$$

$$\mu_H(o) = \frac{q}{m^*} \frac{< \tau^2 >}{< \tau >} = | M_0 | \left[1 + (D_1 - B_1)\chi_0\right]. \tag{4.16}$$

Donc, au premier ordre près, et en tenant compte de (4.6) :

$$\mu(o) = \mu_H(o) = \frac{e\tau_0}{m^*} \left(1 + A_1 \frac{5}{3} \frac{F_{3/2}}{F_{1/2}}\right). \tag{4.17}$$

Calcul des effets galvano- et thermomagnétiques au deuxième ordre. — L'expérience concernant l'antimoniure d'indium montre que, aux champs voisins de zéro, la variation de R_H avec H n'est pas négligeable. Ceci signifie que $\mu_H/\mu \neq 1$. Par conséquent la formule (4.17), valable au premier ordre près, est certainement insuffisante.

Nous savons d'autre part que, pratiquement, l'égalité entre $\Delta Q(\infty)$ et $B(0)/M_0$ [formule (4.12)] n'est pas rigoureusement respectée.

Nous pouvons pousser les calculs un ordre plus loin. Pour les effets galvanomagnétiques, nous obtenons, tous calculs faits, les résultats suivants :

$$\mu(H) = \frac{e\tau_0}{m^*}\left[1 + A_1\chi_0 + \chi_1\left(A_2 - \gamma A_1^2\right)\right] \tag{4.18}$$

$$\mu_H(H) = \frac{e\tau_0}{m^*}\left[1 + A_1\chi_0 + A_2\frac{7}{3}\frac{F_{5/2}}{F_{1/2}} + \chi_1\left(A_1A_1' + A_1^2 - \gamma A_1^2\right)\right] \tag{4.19}$$

$$\frac{\mu_H(H)}{\mu(H)} = 1 + \frac{7}{3}\frac{F_{5/2}}{F_{1/2}}A_2 + \chi_1\left(A_1A_1' - A_1^2A_2\right) \tag{4.20}$$

et enfin, pour le coefficient de Hall en fonction du champ magnétique :

$$\frac{R_H(H)}{R_H(0)} = 1 - \chi_1A_1^2\frac{M_0^2H^2}{1 + M_0^2H^2} \tag{4.21}$$

Ainsi, la variation de la mobilité avec le champ (c'est-à-dire la magnétorésistance), ainsi que la variation de la constante de Hall avec le champ, sont données très simplement par les formules (4.18) et (4.21). Ce sont des phénomènes du second ordre, uniquement reliés au paramètre A_1. Les rapports $\mu(\infty)/\mu(0)$ et $R_H(\infty)/R_H(0)$ sont tous deux égaux à $1 - A_1^2\chi_1$.

On remarquera : d'une part que μ_H et μ diffèrent entre eux par des valeurs du second ordre, mais que le rapport μ_H/μ est, au second ordre près, indépendant du champ ; et d'autre part que les paramètres A_1', A_2', représentant l'influence de la structure non parabolique de la bande, ne jouent aucun rôle dans les formules (4.18) et (4.21) qui donnent la magnétorésistance et l'effet Hall.

Nous donnerons également le résultat du calcul des effets thermomagnétiques au second ordre près :

$$\left.\begin{aligned}(q/k)Q(0) = {} & -\eta + (5F_{3/2}/3F_{1/2}) + \chi_1\left(A_1 + A_1'\right) \\ & + \chi_2\left(A_2 + A_2' + A_1A_1'\right) - \chi_0\chi_1\left(A_1 + A_1'\right)^2\end{aligned}\right\} \tag{4.10 bis}$$

$$\Delta Q(H) = \frac{M_0^2H^2}{1 + M_0^2H^2}\Delta Q'(\infty) + \left(\frac{M_0^2H^2}{1 + M_0^2H^2}\right)^2\Delta Q''(\infty). \tag{4.13 bis}$$

$$\left.\begin{aligned}(q/k)\Delta Q'(\infty) &= -\chi_1A_1 + \chi_2(A_1A_1' - A_2) + \chi_0\chi_1\left(3A_1^2 + 2A_1A_1'\right) \\ (q/k)\Delta Q''(\infty) &= 2\chi_2A_1^2 + \chi_0\chi_1\left(14A_1^2 + 8A_1A_1'\right)\end{aligned}\right\} \tag{4.12 bis}$$

$$B(H) = \frac{1}{1 + M_0^2 H^2} B(o) + \frac{M_0^2 H^2}{(1 + M_0^2 H^2)^2} B'(o). \qquad (4.14\ bis)$$

$$\left.\begin{aligned} (q/k)B(o) &= - M_0 \left[\chi_1 A_1 + \chi_2\left(A_1^2 + A_2 + A_1 A_1'\right)\right. \\ &\qquad \left. - 2\chi_0\chi_1\left(A_1^2 + A_1 A_1'\right)\right] \\ (q/k)B'(o) &= 2M_0 A_1^2(\chi_2 + \chi_0\chi_1) \end{aligned}\right\} \qquad (4.12\ ter)$$

Nous voyons donc que, poussé au second ordre, le calcul conduit, comme pour les effets galvanomagnétiques, à des résultats en accord qualitatif avec l'expérience : $B(o)/M_0$ et $\Delta Q(\infty)$ ne sont plus confondus ; les lois du champ (4.13*bis*) et (4.14*bis*) n'ont plus la forme très simple des formules (4.13) et (4.14).

Conclusions. — Le principal intérêt de la méthode de calcul qui vient d'être décrite nous semble être de mettre en évidence les corrélations existant entre les effets galvano- et thermomagnétiques, et de caractériser le rôle respectif du mécanisme de dispersion et de la structure non parabolique de la bande.

Les paramètres A_1 et A_2 ne présentent, à notre sens, qu'un intérêt phénoménologique. Nous n'avons pas tenté de comparaison quantitative entre les résultats expérimentaux et les formules ci-dessus. Cependant, la formule (4.1), qui peut paraître arbitraire, est la forme la plus générale que peut prendre le temps de relaxation s'il est presque indépendant de l'énergie. Nous avons montré que c'est le cas de InSb, pour lequel la théorie ci-dessus est donc applicable.

Par contre la formule (4.1) n'est pas applicable dans le cas où le temps de relaxation est de la forme $\tau \propto \varepsilon^r$ ($r \neq 0$) ni dans celui de la coexistence de deux mécanismes de dispersion. Toutefois il est possible qu'une théorie basée sur une formule telle que :

$$\tau = \tau_0 \varepsilon^r \left(1 + \frac{A_1}{kT}\varepsilon + \frac{A_2}{(kT)^2}\varepsilon^2 + \ldots\right) \qquad (4.1\ bis)$$

puisse conduire à des résultats intéressants dans ce dernier cas.

4.2. **Calcul des effets thermomagnétiques en l'absence de temps de relaxation, par la méthode variationnelle.** — Les effets de tranport en l'absence de champ magnétique ont pu être calculés sans recourir à l'approximation du temps de relaxation. Un tel calcul utilise la méthode variationnelle décrite est justifiée par Wilson (réf. 75, chap. X), et a été appliqué au cas de la dispersion polaire par Howarth et Sondheimer (33) et Ehrenreich (20).

Si $\overrightarrow{c_0}(\varepsilon)$ désigne dans ce cas la solution de l'équation de Boltzmann, on l'écrit sous la forme :

$$c_0 = -(eE_0 + d\zeta/dx)c^{(1)} - \frac{dT/dx}{T} c^{(2)}. \qquad (4.22)$$

On développe $c^{(1)}$ et $c^{(2)}$ en fonction de ε :

$$c^{(1)}(\varepsilon) = \sum_{i=0}^{\infty} c_i^{(1)} \varepsilon^i ; \qquad c^{(2)}(\varepsilon) = \sum_{i=0}^{\infty} c_i^{(2)} \varepsilon^i. \tag{4.23}$$

Si l'on ne retient que les deux premiers termes des développements (4.23), ce qui conduit à une erreur maximum de 20 p. 100 (33), on obtient la solution suivante :

$$\left.\begin{aligned} c_0^{(1)} &= \frac{a_0^{(1)} d_{11} - a_1^{(1)} d_{01}}{d_{00} d_{11} - d_{10} d_{01}} ; \qquad & c_1^{(1)} &= \frac{a_1^{(1)} d_{00} - a_0^{(1)} d_{10}}{d_{00} d_{11} - d_{10} d_{01}} \\ c_0^{(2)} &= \frac{a_0^{(2)} d_{11} - a_1^{(2)} d_{01}}{d_{00} d_{11} - d_{10} d_{01}} ; \qquad & c_1^{(2)} &= \frac{a_2^{(1)} d_{00} - a_0^{(1)} d_{10}}{d_{00} d_{11} - d_{10} d_{01}} \end{aligned}\right\} \tag{4.24}$$

avec :

$$\left.\begin{aligned} a_0^{(1)} &= -(kT)^{3/2} \tfrac{3}{2} F_{1/2} ; \qquad & a_0^{(2)} &= -(kT)^{5/2}\left(\tfrac{5}{2} F_{3/2} - \eta \tfrac{3}{2} F_{1/2}\right) \\ a_1^{(1)} &= -(kT)^{5/2} \tfrac{5}{2} F_{3/2} ; \qquad & a_1^{(2)} &= -(kT)^{7/2}\left(\tfrac{7}{2} F_{5/2} - \eta \tfrac{5}{2} F_{3/2}\right) \\ d_{00} &= \int_0^{\infty} \Lambda(\mathrm{I}) f'_0 d\varepsilon ; \qquad & d_{01} &= \int_0^{\infty} \Lambda(\varepsilon) f'_0 d\varepsilon \\ d_{10} &= \int_0^{\infty} \varepsilon \Lambda(\mathrm{I}) f'_0 d\varepsilon ; \qquad & d_{11} &= \int_0^{\infty} \varepsilon \Lambda(\varepsilon) f'_0 d\varepsilon \end{aligned}\right\} \tag{4.25}$$

et le pouvoir thermoélectrique s'exprime par :

$$Q(0) = -\frac{\mathrm{I}}{eT} \frac{c_0^{(2)} a_0^{(1)} + a_1^{(1)} c_1^{(2)}}{c_0^{(1)} a_0^{(1)} + a_1^{(1)} c_1^{(1)}}. \tag{4.26}$$

Nous inspirant de cette méthode, nous avons cherché si, en présence de champ magnétique, on pouvait trouver une solution de l'équation de Boltzmann de la forme :

$$\vec{c} = \frac{\vec{c_0} + (\mu_t/c)\vec{H} \wedge \vec{c_0}}{\mathrm{I} + (\mu_t H/c)^2} \tag{4.27}$$

μ_t étant une constante. Nous avons montré que, si l'on ne retient encore que les deux premiers termes du développement (4.23), l'expression (4.27) fournissait une solution avec :

$$\mu_t = -\frac{e}{\hbar} \left[eTQ(0) c_1^{(1)} + c_1^{(2)} \right]. \tag{4.28}$$

Dans ces conditions, nous avons trouvé pour $Q(\infty)$ une formule :

$$eTQ(\infty) = \zeta + \frac{eTQ(0) c_0^{(1)} + c_0^{(2)}}{eTQ(0) c_1^{(1)} + c_1^{(2)}} \tag{4.29}$$

dont il est aisé de montrer l'identité avec la formule (2.43*b*), et la solution du problème est entièrement confondue avec celle qui a été trouvée dans la théorie du chapitre II.

Cette théorie n'apporte donc pas de renseignement nouveau par rapport à celle du chapitre II, qu'elle ne fait que confirmer. A cause de la complexité des intégrales d_{ij}, elle n'a pu être comparée à l'expérience. D'ailleurs sa portée est limitée, car elle ne peut être étendue de façon simple pour inclure des termes d'ordre supérieur à 1 des développements (4.23).

CHAPITRE V

Effets thermomagnétiques et mécanismes de dispersion dans le tellurure de mercure.

Nous avons exposé, dans les chapitres II à IV, la théorie des effets thermomagnétiques, les résultats expérimentaux concernant l'antimoniure d'indium et l'interprétation de ces résultats. Ces derniers conduisent à la détermination du mécanisme de dispersion des électrons dans ce composé.

La méthode ainsi décrite est générale ; nous allons l'appliquer au tellurure de mercure.

5.1. **Préparation et propriétés électriques.** — Une publication antérieure (57), déjà citée, décrit la préparation du tellurure de mercure, réalisée par H. Rodot, et les mesures faites sur ce composé. HgTe est préparé en fondant, dans une ampoule scellée de quartz, du mercure distillé plusieurs fois et du tellure purifié par voie chimique (19). Les lingots ainsi obtenus étaient de type *p*. Ils ont pu être purifiés par fusion de zône. Nous avons obtenu par ce moyen des échantillons de type *n* dont le plus pur contenait $2 \cdot 10^{17}$ donneurs par centimètre cube.

Les propriétés électriques et optiques du tellurure de mercure sont mal connues ; d'après les travaux récents sur ce sujet (16) (27) (42), la valeur même de la lacune d'énergie est controversée : les chiffres cités s'étagent de 0,01 eV à 0,10 eV. La structure de bandes est inconnue.

Nos mesures, dont le but était la recherche du mécanisme de dispersion des électrons, ont porté sur un échantillon de type *p* (α) et deux échantillons de type *n* (β et γ). La figure 23 représente la résistivité et la constante de Hall en fonction de la température. La mobilité de Hall s'élève jusqu'à 22 000 cm²/V.sec à 300° K. Les figures 24 et 25 représentent le pouvoir thermoélectrique et les effets thermomagnétiques en fonction de la température (l'effet Nernst est donné seulement pour

l'échantillon β). Nous avons en outre vérifié que, pour l'échantillon γ, l'effet MTE en fonction du champ suivait la loi normale (2.47).

L'échantillon α, de type p, présente un effet MTE qui est d'origine ambipolaire, comme le montre son signe et sa variation avec la température. De la courbe $R_H(T)$, pour cet échantillon, nous pouvons déduire un rapport de la mobilité des électrons à celle des trous : $b \sim 70$.

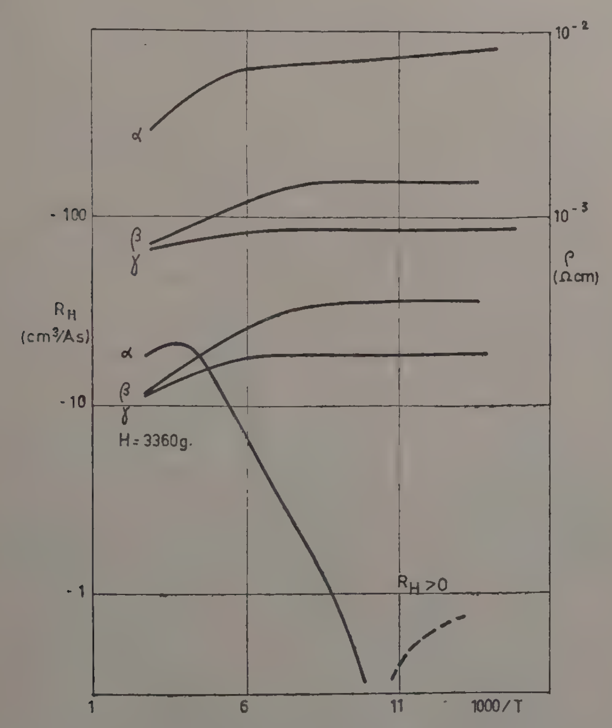


Fig. 23. — HgTe : résistivité et constante de Hall en fonction de la température.

Les échantillons β et γ peuvent par conséquent être considérés comme ne contenant que des électrons libres ; nous allons analyser les résultats des mesures sur ces échantillons.

5.2. Interprétation des propriétés électriques de HgTe de type n. — Pour les échantillons de type n, l'effet MTE est positif aux basses températures et négatif aux températures élevées ; l'effet Nernst a le signe opposé. La température d'inversion de ces effets se situe entre — 50° et — 100°.

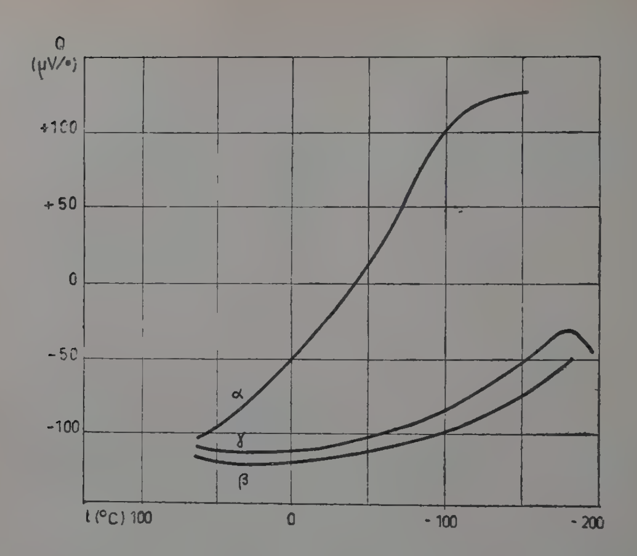


Fig. 24. — HgTe : pouvoir thermoélectrique en fonction de la température.

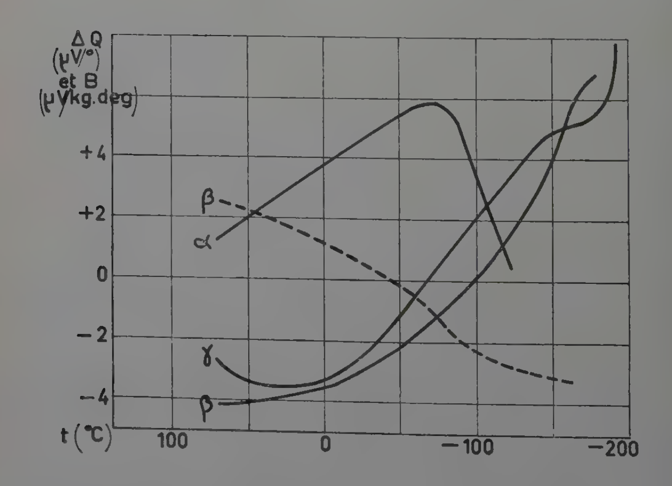


Fig. 25. — HgTe : effets thermomagnétiques en fonction de la température (constante de Hall des échantillons, cf. fig. 23).

—— Effet MTE (H = 3 360 g).

– – – Effet Nernst (H = 3 360 g).

Aux températures supérieures à cette limite, le signe des effets ther-
omagnétiques montre clairement que la *dispersion par les vibra-
ons acoustiques* du réseau joue un rôle important. Aux basses
mpératures, il est probable que l'inversion de signe des effets thermo-
agnétiques est liée à la dispersion par les impuretés ionisées.

Nous interpréterons quantitativement les résultats relatifs aux échan-
lons β et γ. Nous considérerons comme négligeable la contribution des
ous aux effets de transport, puisqu'il s'agit d'échantillons de type n,
que $b \sim 70$. Nous supposerons en outre, que la bande de conduction
la forme « standard ». Nous calculerons alors la masse efficace des
ectrons et l'indice de dispersion.

Le calcul est plus simple aux basses températures, où le gaz d'élec-
ons est entièrement dégénéré, et où par suite :

$$\frac{e}{k} Q(0) = -\left(\frac{3}{2} + r\right)\frac{\pi^2}{3\eta} \qquad \text{(cf. tableau I)} \quad (5.1)$$

$$\frac{e}{k} \Delta Q = \frac{r\pi^2}{3\eta}\frac{y^2}{1 + y^2}. \quad [\text{cf. } (2.45) \text{ et } (2.47)] \quad (5.2)$$

e ces formules, nous tirons la relation :

$$\frac{r}{3/2 + r} = -\frac{\Delta Q}{Q(0)} \cdot \frac{1 + y^2}{y^2} \qquad (5.3)$$

ui permet de trouver r. Ensuite, r étant connu, η peut être déduit de
formule (5.1) : de η nous pouvons déduire m^*, le nombre d'électrons
bres étant connu du moyen de la constante de Hall.

Dans le cas général, nous appliquerons la méthode suivante :

a) de la constante de Hall mesurée, nous déduisons le nombre
'électrons libres :

$$n = -\frac{1}{eR_H} \qquad (5.4)$$

a formule (5.4) est valable dans le cas des champs magnétiques tels
ue $y > 1$) ;

b) du pouvoir thermoélectrique Q(0) et de l'effet MTE ΔQ
our H = 3 360 gauss, nous déduisons $\Delta Q(\infty)$, au moyen de la for-
ule :

$$\Delta Q(H) = \frac{y^2}{1 + y^2}[Q(\infty) - Q(0)] \qquad (2.47)$$

ù y est déduit des mesures de ρ et R_H :

$$y = \frac{R_H}{\rho} \cdot \frac{H}{c} \qquad (2.33)$$

c) de $Q(\infty)$, nous déduisons η au moyen de la formule établie au
aragraphe 2.3.5. :

$$Q(\infty) = -\frac{k}{e}\left[\frac{5}{3}\frac{F_{3/2}(\eta)}{F_{1/2}(\eta)} - \eta\right] \qquad (2.43b)$$

d) de n et η, nous tirons m^*, au moyen de :

$$n = \frac{(2m^*kT)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} F_{1/2}(\eta). \quad (5.5$$

e) En toute rigueur, nous ne pouvons obtenir la valeur de r comm pour un échantillon très dégénéré, mais nous pourrons la connaîtr avec une bonne approximation : en calculant $\Delta Q(\infty)$ pour $r = 0{,}5$, e utilisant la formule (2.44), et en comparant la valeur calculée et l valeur mesurée :

$$\frac{\Delta Q(\infty)_{\text{mesuré}}}{\Delta Q(\infty)_{\text{calculé}}} = \frac{r}{0{,}5}. \quad (5.6$$

Nous avons vérifié que cette dernière formule, rigoureuse pour $\eta \gg$ et pour $\eta \ll 1$ [formules (2.45) et (2.46)] est encore valable à 2 p. 10 près quel que soit η, et ceci dans tout l'intervalle $-1/2 \leqslant r \leqslant +3/2$

Le tableau IV donne les résultats de ce calcul, qui sont illustrés pa les figures 26 et 27 donnant m^*/m_0 en fonction de T et de ζ, respecti vement.

Les conclusions à tirer de ces résultats sont les suivantes.

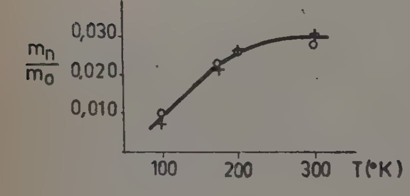


Fig. 26. — HgTe : rapport de masse des électrons, en fonction de la température.

o Échantillon β ; + échantillon γ.

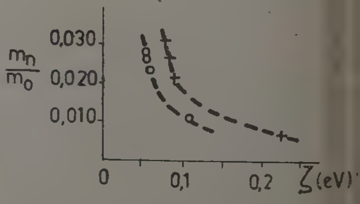


Fig. 27. — HgTe : rapport de masse des électrons, en fonction du niveau de Fermi.

o Échantillon β ; + échantillon γ.

3.3. **Conclusions sur les mécanismes de dispersion et la masse efficace.** — *La masse efficace* des électrons est faible, de l'ordre de quelques centièmes de la masse de l'électron dans le vide. La variation constatée de la masse efficace avec le niveau de Fermi, ou avec la tem- pérature, peut être due à une forme non parabolique de la bande de conduction, ou à une structure plus compliquée de cette bande. De telles anomalies ne sauraient surprendre pour un composé dont la lar- geur de bande interdite est seulement de quelques centièmes d'élec- tron-volt (la valeur exacte est controversée ; mais on ne connaît pas

TABLEAU IV

Masse efficace et indice de dispersion des électrons dans le tellurure de mercure.

Échantillon	T (°K)	Q(O) (μV/°)	Q(∞) (μV/°)	μ (cm²/V.sec)	γ^2	r	η	ζ(eV)	n(cm^{-3})	m^*/m_0
β	100	— 52	— 33,5	$2,2.10^4$	0,55	+ 1,28	12,7	+ 0,109	$1,7.10^{17}$	0,010
	173	— 95	— 95	$2,2.10^4$	0,52	0	3,96	+ 0,059	$2,5.10^{17}$	0,023
	200	— 105	— 108	$2,0.10^4$	0,45	— 0,06	3,30	+ 0,057	$3,05.10^{17}$	0,027
	300	— 129	— 140	$2,1.10^4$	0,52	— 0,17	2,19	+ 0,057	$3,6.10^{17}$	0,028
γ	100	— 30	— 15	$2,2.10^4$	0,55	+ 1,50	29-	+ 0,25	$3,4.10^{17}$	0,007
	173	— 80	— 74,5	$2,2.10^4$	0,55	+ 0,12	5,32	+ 0,079	$3,45.10^{17}$	0,022
	200	— 95	— 94	$2,0.10^4$	0,45	+ 0,02	3,98	+ 0,069	$3,9.10^{17}$	0,027
	300	— 116	— 130	$1,8.10^4$	0,35	— 0,23	2,50	+ 0,069	$5,0.10^{17}$	0,031

'autre semi-conducteur dont l'énergie d'activation soit aussi faible).

La masse efficace varie peu avec la température aux températures ıpérieures à 200° K ; en dessous de 200° K, elle décroît fortement uand la température décroît et atteint des valeurs très faibles. Cette iscontinuité est probablement liée à celle constatée dans certains effets e transport : Lawson et al. (42) ont observé que les effets galvanomanétiques devenaient anormaux au-dessous de 200° K.

Mécanismes de dispersion — La *dispersion* par les *phonons acoustiues* du réseau limite la mobilité des électrons aux températures voiines de l'ambiante. L'indice de dispersion approche de — 0,5 quand ı température s'élève, c'est-à-dire que les phonons acoustiques tendent lors à être les *seuls* centres de dispersion actifs.

A côté des phonons acoustiques, les *impuretés ionisées* jouent un ôle croissant à mesure que la température diminue, ce qui rend compte u signe et de la valeur de l'indice de dispersion.

La présence d'autres centres de dispersion n'est pas nécessaire, au tade actuel, pour expliquer les résultats expérimentaux ; elle ne peut tre, cependant, tenue pour exclue.

Comparaison des mécanismes de dispersion dans InSb et HgTe. — On eut se demander pourquoi les phonons acoustiques sont les plus efficaces pour disperser les électrons dans HgTe, et les vibrations optiques ans InSb. L'action des phonons acoustiques est décrite par la fornule (1.11), que nous écrivons ici sous la forme :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c \propto \frac{C^2 m^{*3/2}}{u^2 d} . \qquad (5.7)$$

L'action des vibrations optiques est décrite par la formule (1.17), qu
nous récrivons ici :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c \propto \frac{e^*(\varkappa - \varkappa_0)m^{*1/2}}{\varkappa\varkappa_0}. \qquad (5.8$$

Dans les formules (5.7) et (5.8), les constantes de proportionnalité son des fonctions de ε, mais on a fait apparaître tous les facteurs qui son des propriétés du matériau. Parmi ces propriétés, la *constante diélec trique* est celle qui est la plus susceptible de varier largement d'u composé à un autre. Pour InSb, la constante diélectrique $\varkappa$ est égal à 16. Pour HgTe, on ne trouve pas de donnée dans la littérature, mai Kyryashkina et al. (41) donnent pour des composés isomorphes :

ZnS : $\varkappa = 9{,}7$; ZnTe : $\varkappa = 18{,}6$; HgS : $\varkappa = 30{,}6$; HgSe : $\varkappa = 25{,}6$

Ces indications permettent d'induire que la constante diélectrique d HgTe doit être au moins le double de celle de InSb. $\varkappa\varkappa_0$ est voisi de $\varkappa^2$, et par conséquent, la formule (5.8) montre que, dans ces condi tions, les vibrations optiques du réseau doivent être des centres d dispersion des électrons plus efficaces dans InSb que dans HgTe.

Parmi les autres propriétés intervenant dans la formule (5.8), nou avons vu que la masse efficace des électrons est probablement plu petite dans HgTe que dans InSb. Quant au facteur $(\varkappa - \varkappa_0)$, il es vraisemblablement plus faible pour HgTe que pour InSb. En effe l'électronégativité des ions Hg^{II}, Te, In et Sb^{V} a pour valeur (73) :

Hg^{II} : 1,9	In : 1,6
Te : 2,1	Sb^{V} : 2,1

et on doit s'attendre à une liaison polaire plus forte dans InSb que dans HgTe, à une différence $(\varkappa - \varkappa_0)$ plus grande dans InSb que dans HgTe. Enfin la charge ionique efficace e^* doit être plus faible pour HgTe que pour InSb, d'une part parce que les ions y sont divalents au lieu de trivalents, d'autre part parce que le pourcentage d liaison ionique y est plus petit. La comparaison de $e^*(\varkappa - \varkappa_0$ pour HgTe et InSb renforce donc la conclusion tirée précédemment d la comparaison des valeurs de $\varkappa$.

Il est beaucoup plus difficile d'apprécier, pour InSb et HgTe, l différence d'efficacité des vibrations acoustiques, c'est-à-dire les diffé rents facteurs entrant dans la formule (5.7) ; certains de ces facteur sont en effet inconnus pour HgTe.

En conclusion, on voit que des considérations relatives à la constant diélectrique viennent qualitativement à l'appui des résultats que nou avons obtenus sur les mécanismes de dispersion dans les semi-conduc teurs HgTe et InSb.

CONCLUSIONS

Des théories décrivant les divers mécanismes de dispersion ont déjà été élaborées, mais de grandes difficultés se présentaient quand il s'agissait de préciser, dans un cas donné, la nature des centres de dispersion. On pouvait utiliser la variation de la mobilité avec la température, mais cette méthode était insuffisamment précise. Par contre la méthode d'étude des effets thermomagnétiques, décrite dans le présent exposé, permet une meilleure compréhension des phénomènes. Si elle est parfaitement applicable aux matériaux de haute mobilité, elle peut aussi être utilisée pour des semi-conducteurs de mobilité relativement faible, à condition de disposer d'un appareillage suffisamment sensible. Cette méthode, en particulier, devrait pouvoir permettre l'explication d'anomalies dont l'origine est encore inconnue, comme la variation très rapide de la mobilité avec la température dans le tellurure et le séléniure de plomb. On peut la concevoir également comme un guide utile dans la recherche de nouveaux thermoéléments de grand rendement.

Nous avons montré que l'étude des mécanismes de dispersion et celle du schéma des bandes d'un semi-conducteur devaient être poursuivies en étroite liaison. La détermination précise de la masse efficace des électrons au moyen de l'effet Seebeck devient possible seulement si les mécanismes de dispersion des électrons sont connus. Inversement, l'étude des effets thermomagnétiques ne conduit à une détermination sûre du mécanisme de dispersion que si la structure de bande est connue tout au moins partiellement.

Nous avons montré que la masse efficace des électrons peut être déduite sans ambiguïté de la mesure, dans un champ magnétique transversal intense, du pouvoir thermoélectrique, qui est alors indépendant du mécanisme de dispersion.

Nous avons montré également que les effets thermomagnétiques ambipolaires dépendaient peu du mécanisme de dispersion et ne pouvaient être utilisés pour déterminer ce dernier. Ces effets sont d'ailleurs en bon accord avec la théorie.

Pour l'antimoniure d'indium et le tellurure de mercure, nous avons montré que les vibrations optiques [1] et les phonons acoustiques, res-

[1] *Note ajoutée sur épreuves.* — Après la rédaction de cette étude, l'auteur a pris connaissance d'un article (A. I. Ansel'm, I. G. Lang, Fiz. Tverd. Tela, 1959, 1, 683) concernant la dispersion des électrons par *plusieurs* phonons émis ou absorbés simultanément. Il apparaît que ce mécanisme peut être décrit par un indice de dispersion $r = 0$, et que la mobilité est alors de la forme $\mu \propto T^{-2}$; de plus, pour un composé à faible masse efficace, comme InSb, il semble que le domaine de température où ce mécanisme est important pourrait être voisin de la température ambiante.

Nous considérons comme possible que ce mécanisme soit efficace dans le cas de InSb, car nos résultats expérimentaux s'accordent bien avec la description théorique donnée par Ansel'm et Lang.

pectivement, étaient les principaux centres de dispersion des électrons. En considérant la constante diélectrique et la liaison chimique de ces composés, nous avons pu en donner une explication qualitative.

La théorie des effets thermomagnétiques a été donnée, et nous en avons tiré des expressions calculables numériquement, en particulier dans le cas où il existe un indice de dispersion (tellurure de mercure). Pour l'antimoniure d'indium, où il n'existe pas de temps de relaxation, nous avons pu, malgré tout, rendre compte des effets expérimentaux, par une théorie approchée, basée sur l'hypothèse d'un temps de relaxation fictif.

Nous disposons ainsi de méthodes rapides d'investigation permettant l'étude des centres de dispersion et des structures de bandes des semi-conducteurs.

(Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide du C. N. R. S., Bellevue (S.-et-O.)).

BIBLIOGRAPHIE

(1) Aigrain (P.), Rigaux (M.-C.) et Thuillier (J.-M.). — *C. R.*, 1956, **242**, 1145.
(2) Argyres (P. N.) et Adams (E. N.). — *Phys. Rev.*, 1956, **104**, 900.
(3) Bardeen (J.) et Pearson (J. L.). — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 865.
(4) Beer (A. C.), Armstrong (J. A.) et Greenberg (I. N.). — *Phys. Rev.*, 1957, **107**, 1506.
(5) Beer (A. C.), Chase (M. N.) et Choquard (P. F.). — *Helv. Phys. Acta*, 1955, **28**, 529.
(6) Black (J.), Ku (S.) et Minden (H.). — *Bull. Am. Phys. Soc.*, 1958, **3**, 15
(7) Blatt (F. J.). — *Phys. Rev.*, 1957, **105**, 1203.
(8) Bloch (F.). — *Z. Physik*, 1928, **52**, 555.
(9) Brooks (H.). — *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 879.
(10) Brooks (H.). — *Advances in electronics and electron physics*. L. Marton édit., 1955, **7**, 161.
(11) Brooks (H.) et Paul (W.). — *Bull. Am. Phys. Soc.*, 1956, **1**, 48.
(12) Brown (D. W.). — *Phys. Rev.*, 1953, **92**, 858.
(13) Burstein (E.), Picus (G. S.) et Gebbie (H. A.). — *Phys. Rev.*, 1956, **103**, 825.
(14) Callen (H. B.). — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 1394.
(15) Chambers (R. G.). — *Proc. Phys. Soc.*, 1952, A **65**, 903.
(16) Conwell (E.) et Weisskopf (V. F.). — *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 388.
(17) Dexter (R. N.) et Lax (D.). — *Bull. Am. Phys. Soc.*, 1955, **30**, 35.
(18) Dresselhauss (G.), Kip (A. F.), Kittel (C.) et Wagoner (C.). — *Phys. Rev.*, 1955, **98**, 556.
(19) Duclos (P.). — Communication au Congrès de Bruxelles, 1958.
(20) Ehrenreich (H.). — *J. Phys. Chem. Solids*, 1957, **2**, 131.
(21) Ehrenreich (H.). — *Bull. Am. Phys. Soc.*, 1957, **2**, 313.
(22) Ehrenreich (H.) et Overhauser (A. W.). — *Phys. Rev.*, 1956, **104**, 331

(23) Erginsoy (C.). — *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 1013.
(24) Frederikse (H. P. R.) et Mielczarek (E. V.). — *Phys. Rev.*, 1955, **99**, 1889.
(25) Frohlich (H.). — *Proc. Roy. Soc.*, 1937, A **160**, 230.
(26) Gurevitch (L.). — *J. Phys.*, Moscou, 1945, **9**, 477.
(27) Harman (T. C.) et Logan (M. J.). — *Bull. Am. Phys. Soc.*, 1958, **3**, 15.
(28) Harrison (W. A.). — *Phys. Rev.*, 1956, **101**, 903.
(29) Haynes (J. R.) et Shockley (W.). — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 691.
(30) Herring (C.). — Non publié.
(31) Hilsum (C.) et Barrie (R.). — *Proc. Phys. Soc.*, 1958, B **78**, 676.
(32) Howarth (D. J.), Jones (R. H.) et Putley (E. H.). — *Proc. Phys. Soc.*, 1957, B **70**, 124.
(33) Howarth (D. J.) et Sondheimer (E. H.). — *Proc. Roy. Soc.*, 1953, A 219, 53.
(34) Hrostowski (H. J.), Morin (F. J.), Geballe (T. H.) et Wheatley (G. H.). — *Phys. Rev.*, 1955, **100**, 1672.
(35) Juze et Bogomolov (1955). Cités par Kontorova (T. A.). — *Z. Tekh. Fiz.*, 1957, **27**, 269.
(36) Juze (V. P.), Tsidilkovski (J. M.) et Bartnitskala (T. S.). — *Z. Tekh. Fiz.*, 1958, **28**, 1646.
(37) Kane (E. O.). — *J. Phys. Chem. Solids*, 1957, **1**, 249.
(38) Keyes (R. W.). — *Phys. Rev.*, 1955, **99**, 490.
(39) Keyes (R. W.). — *J. Phys. Chem. Solids*, 1958, **6**, 1.
(40) Keyes (R. J.), Zwerdling (S.), Foner (S.), Kolm (H. H.) et Lax (B.). — *Phys. Rev.*, 1956.
(41) Kyryashkina (V. I.), Popov (F. M.), Bylenko (D. I.) et Kyryashkin (V. I.). — *J. Tekh. Fiz.*, 1957, **27**, 85.
(42) Lawson (W. D.), Nielsen (S.) et Young (A. S.). — Communication au Congrès de Bruxelles, 1958.
(43) MacDougall (J.) et Stoner (E. C.). — *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, 1939, **237** A, 67.
(44) Madelung (O.) et Weiss (H.). — *Z. Naturf.*, 1954, **9** A, 527.
(45) Meijer (N.) et Polder (P.). — *Physica*, 1953, **19**, 255.
(46) Morin (F. J.) et Maita (J.). — *Phys. Rev.*, 1954, **94**, 1525.
(47) Morin (F. J.) et Maita (J.). — *Phys. Rev.*, 1954, **96**, 28.
(48) Mott (N. F.) et Gurney (R. W.). — *Electronic Processes in Ionic Crystals*. Clarendon Press, 1957.
(49) Nordheim (L.). — *Ann. Phys.*, Leipzig, 1931, **9**, 607.
(50) Prince (M. B.). — *Phys. Rev.*, 1953, **92**, 681.
(51) Read (W. T.). — *Phil. Mag.*, 1955, **46**, 111.
(52) Rhodes (P.). — *Proc. Roy. Soc.*, 1950, A **204**, 397.
(53) Roberts (V.) et Quarrington (J. E.). — *J. Electr.*, 1955, **1**, 152.
(54) Rodot (M.). — *C. R.*, 1956, **243**, 129.
(55) Rodot (M.). — *J. Phys. Rad.*, 1958, **19**, 140.
(56) Rodot (M.), Duclos (P.), Kover (F.) et Rodot (H.). — *C. R.*, 1956, **242**, 2522.
(57) Rodot (H.) et Rodot (M.). — *C. R.*, 1959, **248**, 934.
(58) Saker (E. W.) et Cunnel (F. A.). — *Progress in semi-conductor Physics*, Édit. Gibson, **2**, 37.
(59) Sclar (N.). — *Phys. Rev.*, 1956, **104**, 1559.

(60) Shockley (W.) et Bardeen (J.). — *J. Phys. Rev.*, 1950, **77**, 407.
(61) Spitzer (W. G.) et Fan (H. Y.). — *Phys. Rev.*, 1955, **99**, 1893.
(62) Stern (F.). — *Bull. Am. Phys. Soc.*, 1957, **2**, 347.
(63) Swanson (J. A.). — *Phys. Rev.*, 1955, **99**, 1799.
(64) Tanenbaum (M.) et Briggs (H. B.). — *Phys. Rev.*, 1953, **91**, 1561.
(65) Tanenbaum (M.) et Maita (J. P.) .— *Phys. Rev.*, 1953, **91**, 1009.
(66) Tauc (J.). — *Phys. Rev.*, 1951, **95**, 1427.
(67) Tauc (J.) et Matyas (M.). — *Czech. J. Phys.*, 1955, **5**, 369.
(68) Tsidilkovski (J. M.). — *Z. Tekh. Fiz.*, 1957, **27**, 1744.
(69) Tyler (W. W.) et Woodbury (H. H.). — *Bull. Am. Phys. Soc.*, 1955, **30**, 32.
(70) Weiss (H.). — *Z. Naturf.*, 1956, **11** A, 131.
(71) Welker (H.). — *Z. Naturf.*, 1952, **7** A, 744.
(72) Welker (H.). — *Solid State Physics*. Édit. Seitz et Turnbull, **3**, 1.
(73) Wells (A. F.). — *Structural Inorganic Chemistry*. Clarendon Press, 1950.
(74) Willardson (R. K.) et Beer (A. C.). — *Bull. Am. Phys. Soc.*, 1956, **1**, 54.
(75) Wilson (A. H.). — *The Theory of Metals*. Cambridge Univ. Press, 1954.
(76) Yoshinaga (H.) et Oetjen (R. A.). — *Phy. Rev.*, 1956, **101**, 526.

Imprimé avec les *Annales de Physique*. *Le Gérant :* G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1960, 3e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 3380, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 4125 — 7-1960.

NÉCROLOGIE

Maurice de BROGLIE

(1875-1960)

Avec la disparition de Maurice de Broglie, la Science française subit n deuil sévère.

Né en 1875 à Paris dans une famille qui s'est illustrée depuis le viie siècle au service du pays, Maurice de Broglie ne semblait pas estiné à l'accomplissement d'une carrière scientifique. Il devait en ffet entrer à l'Ecole Navale en tête de sa promotion et sortir preier en 1895. Le passage par l'Ecole Navale devait permettre à laurice de Broglie de nouer des amitiés durables, telles que celle u'il garda constamment avec l'Amiral Durand-Viel qu'il devait etrouver plus tard à l'Académie des Sciences.

Au début de ce siècle les développements techniques des bâtiments e la Marine de Guerre étaient fort rudimentaires en comparaison de ce u'ils sont de nos jours. Toutefois les expériences de Marconi avaient évélé le pouvoir des communications par ondes hertziennes et avaient ertainement retenu l'attention du jeune officier de Marine qui devait, uelques années plus tard, en faire une application des plus précieuses ux liaisons radiotélégraphiques entre sous-marins en plongée et bâtiients de surface. Grâce aux dispositifs réalisés par Maurice de Broglie, mur d'isolement total des bâtiments en plongée se trouvait aboli.

Mais la véritable vocation scientifique de Maurice de Broglie devait pousser vers la recherche fondamentale pour laquelle il se sentait tiré.

Après avoir démissionné en 1904 des cadres de la Marine, il se onsacra auprès de Paul Langevin à des recherches sur les gaz ionisés sur le mouvement brownien des particules de brouillard. Ces recher-

ches, tout à fait à l'ordre du jour, faisaient l'objet de préoccupation des grands physiciens de l'époque. LANGEVIN, PERRIN et MILLIKAN situè rent Maurice DE BROGLIE dans le groupe des chercheurs de premie ordre dont l'attention se portait sur les sujets les plus nouveaux. Ce recherches firent l'objet d'une Thèse de Doctorat en 1908. Peu aprè la découverte de LAUE se développa chez lui le courant d'intérêt qui l portait vers le domaine des rayons X et la physique atomique.

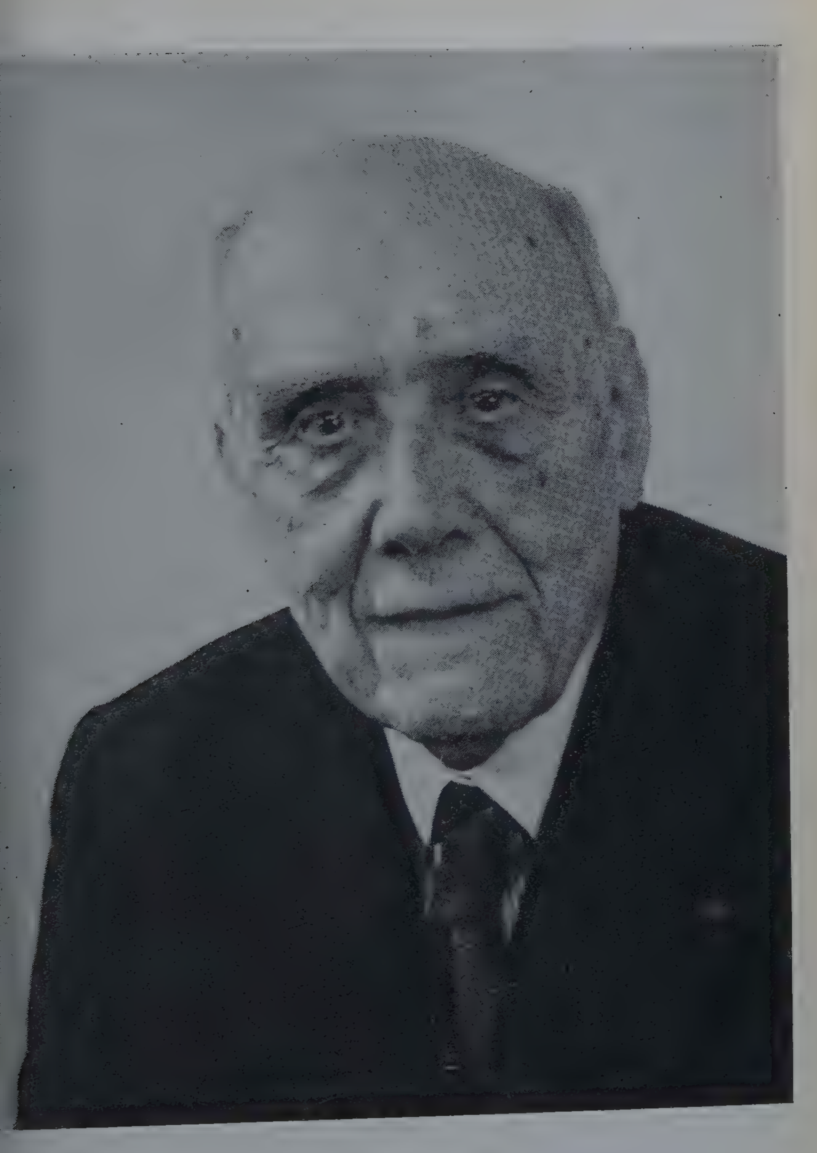
C'est l'aspect à la fois ondulatoire et corpusculaire (régi par la loi du quantum) des rayons X qui devint le thème de deux séries de recher ches fondamentales, la première relative à la spectroscopie des rayons X la seconde relative à l'étude du rayonnement X et des niveaux d'éner gie des atomes à l'aide des photo-électrons constituant des spectres d rayons β secondaires.

Dans ces deux types de recherches, l'élégance, la perfection et la finesse des mesures spectrométriques obtenues par Maurice DE BROGLIE devaient conférer à la méthode du cristal tournant élaborée en 1913 un caractère de beauté classique. Rapidement la spectroscopie d'émis sion X des éléments se développa grâce à cette méthode.

L'étude du rayonnement β secondaire, par courbure des photo-élec trons dans un champ magnétique et enregistrement des trajectoires sur plaque photographique, apportait une vérification éclatante de la loi d'Einstein dans le domaine des fréquences élevées et constituait une méthode de choix pour l'étude des couches électroniques des atomes. Là également, la perfection des spectres obtenus, la finesse d'observation qu'il est possible d'atteindre confèrent un caractère classique à cette méthode.

L'intérêt de Maurice DE BROGLIE se portait également vers les propriétés des rayons γ et, avec ses élèves, vers le rayonnement cosmique.

Mais la personnalité de Maurice DE BROGLIE n'est pas seulement celle d'un chercheur de premier ordre, elle présente un caractère complémentaire, également important dans celle du chef d'école et d'un groupe de chercheurs. La passion scientifique de Maurice DE BROGLIE lui fi créer de toutes pièces un laboratoire de recherche important à son hôtel rue de Châteaubriand, où il accueillait avec son exceptionnelle courtoisie de jeunes chercheurs qui devaient faire par la suite de brillantes carrières scientifiques. Tour à tour, des physiciens tels que DAUVILLIERS LEPRINCE-RINGUET, THIBAUD, TRILLAT, Louis CARTAN, MAGNAN devaien se former et apporter la précieuse moisson des résultats de leurs recherches.



Maurice de BROGLIE
(1875-1960)

Maurice de Broglie avait même établi, dans sa demeure historique de Normandie, un petit laboratoire où j'eus l'honneur de travailler et qui lui permettait de garder constamment le contact avec la recherche. Dans ce cadre évoquant par certains aspects les laboratoires de Cambridge ou d'Oxford, Maurice de Broglie, en recevant des personnalités scientifiques telles que F. A. Lindemann, poursuivait le mûrissement de ses idées et de ses recherches.

Comment ne pas évoquer les étroites relations scientifiques de Maurice de Broglie avec son frère Louis. Le double aspect corpusculaire et ondulatoire du rayonnement, thème de tant d'expériences, devenait l'idée maîtresse du fondateur de la Mécanique ondulatoire, par l'extension hardie et géniale de cette dualité aux corpuscules de matière.

Il n'est sans doute pas d'autre exemple dans l'histoire des Sciences, d'œuvres scientifiques fondamentales de deux frères, reflétant la forte personnalité de chacun en même temps qu'elles laissent entrevoir le fil des idées qui les relient.

Il faudrait pouvoir décrire la personnalité de l'Homme après avoir évoqué la carrière du Savant.

Maurice de Broglie était caractérisé par une extrême courtoisie et une grande modestie de pensée. Son accueil généreux et plein de finesse, le charme de sa pensée lui permettaient de garder les relations les plus agréables avec les esprits de tendances les plus variées. Cette aménité de caractère devait jouer un rôle important dans son rôle de chef d'école.

Dans les dures années de 1940-1945 il n'hésita pas, par esprit de devoir, à prendre en charge le laboratoire de physique expérimentale du Collège de France, décapité par la révocation de Paul Langevin. Il apporta également son expérience scientifique et humaine au fonctionnement du Centre national de la Recherche, ainsi qu'à la rédaction des *Annales de Physique*. Membre de l'Académie des Sciences (1924), de l'Académie Française (1934), il fut l'objet de nombreuses distinctions de la part des sociétés savantes étrangères et contribua ainsi au rayonnement scientifique de notre pays.

A sa famille et à ses disciples, la Direction Scientifique des *Annales de Physique* apporte son hommage et le témoignage de la part de deuil qu'elle prend à sa disparition.

René Lucas.

DÉTERMINATION
DES CARACTÉRISTIQUES DE DÉTONATION
DES EXPLOSIFS SOLIDES *(suite)*

J. Berger
Ingénieur en Chef des Poudres

J. Favier
Ingénieur des Arts et Manufactures

et Y. Nault
Ingénieur C. E. A.

CHAPITRE 6

Application au calcul des explosifs.

Après adoption d'une équation d'état, l'étude se limite à l'application les principes présentés dans les paragraphes précédents ; nous explicions le détail des calculs des caractéristiques de détonation des explosifs solides, calculs susceptibles d'être effectués sur calculateur arithnétique.

L'étude concerne les explosifs de la forme $C_XH_YO_ZN_W$ pouvant conenir certaines additions inertes, c'est-à-dire qui n'interviennent pas lans le problème de la détermination de la composition des produits le détonation.

6.1. **Equation d'état utilisée.** — 6.1-1. Equation d'état relative a la phase gazeuse. — L'équation d'état adoptée est du type de Boltznann Van der Waals ; pour 1 g de la phase gazeuse des produits de létonation, elle s'écrit :

$$\left\{\begin{array}{l} p + \frac{a}{v'^2} = \frac{n'RT}{v'}\,\sigma(x) \\ \sigma(x) = 1 + x + 0{,}625x^2 + 0{,}287x^3 + 0{,}193x^4 \end{array}\right.$$

$n' = \Sigma n'_i$,

n'_i, nombre de molécules du constituant i, présentes dans 1 g de la hase gazeuse des produits de détonation,

$x = \frac{b'}{v'}$,

v', volume spécifique de la phase gazeuse des produits de détonatio dans les conditions p et T de pression et de température,

$b' = \Sigma n'_i b_i$, c'est-à-dire la sommation linéaire des coefficients mola res b_i est supposée admissible pour le calcul des coefficients du viri de mélanges gazeux complexes (§ 2.2-4),

b_i, second coefficient du viriel du composant i de la phase gazeus des produits de détonation ; les variations particulièrement faibles de coefficients b_i, sur toute l'étendue de la gamme des températures d détonation, permettent d'adopter une valeur moyenne ; les valeu retenues pour les différents produits gazeux (Réf. 60) sont indiquée dans le tableau 6.I.

TABLEAU 6.I

	b_i (cm³/mole)
Gaz carbonique	37,0
Oxyde de carbone	33,0
Hydrogène	14,0
Oxygène	30,5
Vapeur d'eau	7,9
Azote	34,0

a, coefficient traduisant l'effet des forces intermoléculaires d'attra tion (§ 2.2-1). Compte tenu des conditions exceptionnelles de pressio rencontrées dans les phénomènes de détonation, il a été vu (§ 2.2- et 2.2-5) que ces forces semblaient ne pouvoir être négligées ; il sera donc intéressant de chercher une loi de la forme $a(p)$. Cependant, au fins de faciliter le calcul des caractéristiques de détonation et en part culier d'avoir une expression simplifiée de la condition Chapman-Jou guet, il est commode de disposer d'une équation d'état telle que l pression soit une fonction explicite des autres variables ; on est ain conduit à expliciter la fonction $a(p)$ sous la forme $a(v', T)$.

Introduisant le covolume α^* relatif à 1 g des produits gazeu l'équation d'état admise peut se mettre sous la forme :

$$\left(p + \frac{a}{v'^2}\right)(v - \alpha^*) = n'RT$$

avec :

$$\alpha^* = v'\left(1 - \frac{1}{\sigma}\right).$$

l est à remarquer que la dérivée partielle $\partial\alpha^*/\partial v'$ revêt la forme d'une onction de x seul :

$$\frac{\partial\alpha^*}{\partial v'} = 1 - \frac{1}{\sigma} - \frac{x}{\sigma^2}\frac{d\sigma}{dx};$$

insi, dans le cas où la composition des produits de détonation est upposée figée (b' constant), la dérivée $d\alpha^*/dv'$ s'identifiant avec cette érivée partielle, la condition Chapman-Jouguet peut être traduite sous ne forme particulièrement simple.

6.1-2. Hypothèse d'incompressibilité de la phase solide. — L'hypohèse d'incompressibilité de la phase solide des produits de détonation e présente comme parfaitement admissible tant que le pourcentage nassique correspondant à cette phase solide n'est pas trop important ; e volume qu'elle occupe peut être représenté par l'expression $\Sigma\mu_j\varphi_j$, ivec :

μ_j, masse du constituant j présente dans la phase solide correspon- lant à 1 g d'explosif,

φ_j, volume spécifique de ce constituant supposé incompressible ; pour é carbone, il est adopté $1/\varphi_C = 2{,}25$ g/cm³.

Dans le cas où la phase solide des produits de détonation se présente n proportion quelque peu importante (supérieure à 20 p. 100), il est référable d'adopter une valeur constante du volume spécifique de cette hase solide, en accord avec les conditions de pression et de tempéra- ure de détonation ; une telle méthode revient à ne considérer la phase olide comme incompressible que dans l'expression traduisant la con- lition Chapman-Jouguet ; le calcul montre que cette simplification 'altère pratiquement pas la valeur de la vitesse de détonation (quelques . 1 000) ; par contre, l'effet en est beaucoup plus important (de 'ordre de 10 p. 100) en ce qui concerne la pression de détonation et lonc la vitesse matérielle des produits de détonation.

6.1-3. Ensemble des phases gazeuse et condensée. — La détonation le 1 g d'explosif donne lieu à formation d'une phase gazeuse de masse m t de volume mv', d'une phase solide de masse $(1 - m)$ et de volume $\Sigma\mu_j\varphi_j$. Les caractéristiques suivantes de l'ensemble des produits de létonation, phases gazeuse et solide, ont alors pour expression :

— volume spécifique $v = mv' + \Sigma\mu_j\varphi_j$
— covolume généralisé $\beta^* = m\alpha^* + \Sigma\mu_j\varphi_j$
— nombre de molécules gazeuses $n = mn'$.

L'équation d'état relative à la phase gazeuse peut alors se mettre ous la forme :

$$\left(p + \frac{a}{v'^2}\right)(v - \beta^*) = n\mathrm{RT}.$$

6.2. **Equations hydrodynamiques.** — Les équations fournies par la théorie hydrodynamique de la détonation ont été présentées au paragraphe 1.2 ; les constantes nécessaires aux calculs et les corrections résultant de l'imperfection des gaz ont été présentées aux paragraphes 4 et 5. Le regroupement de ces résultats conduit aux expressions suivantes :

6.2-1. Equation de continuité :

$$u = D\left(1 - \frac{v}{v_0}\right).$$

Tenant compte de la condition Chapman-Jouguet, cette relation peut être mise sous la forme $D - u = a = D\frac{v}{v_0}$.

6.2-2. Equation de conservation des quantités de mouvement :

$$D^2 = p\frac{v_0^2}{v_0 - v}.$$

6.2-3. Equation de l'adiabatique dynamique d'Hugoniot-Rankine

$$\Delta E - Q_r = \frac{1}{2}p(v_0 - v).$$

ΔE, variation d'énergie interne des produits de détonation, phase gazeuse et solide, entre les conditions initiales ($p_0 = 1$ atmosphère, $T_0 = 300°$ K) et les conditions de détonation :

$$\Delta E = \Delta E^* + \Delta e,$$

ΔE^*, variation d'énergie interne correspondant à l'ensemble des produits gazeux supposés parfaits et des produits solides :

$$\Delta E^* = m\Delta E'^* + (1 - m)\Delta E'',$$

$\Delta E'^*$ et $\Delta E''$, énergies internes respectivement relatives à 1 g de produits gazeux supposés parfaits et à 1 g de la phase solide ; elles s'expriment en fonction des variations d'énergie interne $[\Delta E]_{T_0 = 300° K}^{T° K}$ des différents constituants, dont les expressions ont été indiquées au paragraphe 4.1, tableau 4.II :

$$m\Delta E'^* = \Sigma n_i\Big[\Delta E_i\Big]_{T_0=300° K}^{T° K}$$
$$(1 - m)\Delta E'' = \Sigma n_j\Big[\Delta E_j\Big]_{T_0=300° K}^{T° K}$$

Δe, terme correctif correspondant à l'imperfection de la phase gazeuse :

$$\Delta e = -m\int_{v'}^{\infty}\frac{a - T\dfrac{\partial a}{\partial T}}{v'^2}\,dv'.$$

Q_r chaleur de réaction à volume constant à la température de référence $T_0 = 300°$ K ; elle s'exprime en fonction des chaleurs de formation à volume constant $[Q_{v,\ 300°\ K}]$ des différents constituants, dont les valeurs ont été données au paragraphe 4.2, tableau 4.III :

$$Q_r = \Sigma n_i [Q_{v,\ 300°\ K}]_i + \Sigma n_j [Q_{v,\ 300°\ K}]_j - Q_f$$

Q_f, chaleur de formation à volume constant et à 300° K de l'explosif calculé.

6.2-4. Condition Chapman-Jouguet :

$$D - u = a.$$

La célérité du son (a) est calculée en supposant figée la composition chimique des produits de détonation ; la condition Chapman-Jouguet revêt alors la forme simplifiée :

$$v = \frac{kv_0 + \beta^*}{1 + k}$$

$$k = \left(1 + \frac{\frac{a}{v'^2}}{p}\right)\left[1 - \frac{\partial \alpha^*}{\partial v'} - \frac{1}{\sigma}\,\frac{\frac{\frac{2a}{v'^2}}{p} - \frac{\frac{1}{v'}\frac{\partial a}{\partial v'}}{p}}{1 + \frac{\frac{a}{v'^2}}{p}} + \frac{nR}{\mathcal{C}_v}\left[1 - \frac{\frac{T\frac{\partial a}{\partial T}}{p}}{1 + \frac{\frac{a}{v'^2}}{p}}\right]^2\right]$$

$\mathcal{C}_v$, chaleur spécifique à volume constant de l'ensemble des produits de détonation, phases gazeuse et solide :

$$\mathcal{C}_v = \mathcal{C}_v^* + c_v,$$

$\mathcal{C}_v^*$, chaleur spécifique correspondant à l'ensemble des produits gazeux supposés parfaits et des produits solides :

$$\mathcal{C}_v^* = \frac{d(\Delta E^*)}{dT},$$

c_v, terme correctif correspondant à l'imperfection de la phase gazeuse :

$$c_v = m \int_{v'}^{\infty} \frac{T\frac{\partial^2 a}{\partial T^2}}{v'^2}\, dv'.$$

6.2-5. Supposant connue la composition des produits de détonation correspondant à un explosif donné et à une densité de chargement $\Delta = 1/v_0$ donnée, l'équation d'état (6.1), les équations de conservation de la masse (6.2-1), des quantités de mouvement (6.2-2), de l'énergie (6.2-3) et la condition Chapman-Jouguet (6.2-4) forment un système de cinq équations à cinq inconnues p, v, T, D et u.

6.3. **Problème chimique.** — Le problème de la composition de produits de détonation a été étudié au paragraphe 3.2 ; il a été v qu'un explosif peut être dit :

— du type surcarboné,
— du type suroxygéné,
— du type sous-oxygéné et sous-carboné : il se comporte alors selo les conditions de température et de pression de détonation et don selon sa densité de chargement, comme un explosif soit surcarbon soit suroxygéné.

Les explosifs classiques sont, pour la plupart, du type surcarbon Le calcul montre que la fraction d'oxygène présente dans les produi de détonation peut être négligée ; ceci permet donc de simplifier le calculs, l'équilibre de dissociation de la vapeur d'eau n'intervenan plus. Cette même simplification se trouve également justifiée dans l cas des explosifs sous-carbonés et sous-oxygénés, même lorsqu'ils s comportent comme des explosifs suroxygénés (tout au moins pour l gamme habituelle des densités de chargement). Ce n'est que dans l seul cas — exceptionnel — des explosifs suroxygénés qu'il est indi pensable de tenir compte de l'oxygène présent dans les produits d détonation.

Il est possible d'apporter une deuxième simplification aux calcul des explosifs ; elle consiste à ne pas expliciter dans les expression algébriques le nombre total n des molécules gazeuses, c'est-à-dire effectuer le calcul arithmétique en supposant le nombre n connu.

C'est en tenant compte de ces deux simplifications qu'un processu de calcul, analogue à celui présenté dans l'étude générale du problème conduit aux équations et résultats suivants. L'étude générale ayant ét effectuée au paragraphe 3.2-3, seules seront indiquées les grande lignes de cette étude simplifiée.

6.3-1. Explosif surcarboné, $Z < X$ ou explosif pouvant se compor ter comme tel :

$$Z < 2X\left(1 + \frac{G_6K_6(G_0K_0)^2}{G_9K_9}\right) + \frac{Y}{2} \# 2X + \frac{Y}{2}.$$

Le problème présenté par la détermination de la composition de produits de détonation est celui de la résolution du système suivant

$$\left\{\begin{aligned} X &= \alpha + \beta + \varepsilon \\ \frac{Y}{2} &= \gamma + \delta \\ Z &= 2\alpha + \beta + \gamma \\ G_9K_9 &= \frac{p}{n}\frac{\beta^2}{\alpha} \\ G_0K_0 &= \frac{\beta}{\alpha}\frac{\gamma}{\delta} \end{aligned}\right. \qquad \begin{aligned} \alpha &> 0 \\ \beta &> 0 \\ \gamma &> 0 \\ \delta &> 0 \\ \varepsilon &> 0 \end{aligned}$$

Posant $\alpha/\beta = t$, la discussion de ce système se réduit à celle du système suivant :

$$\begin{cases} t > 0 \\ 2G_0K_0t^3 + (G_0K_0 + 2)t^2 - \left[\dfrac{G_0K_0}{G_9K_9}\dfrac{p}{n}\left(Z - \dfrac{Y}{2}\right) - 1\right]t - \dfrac{Z}{G_9K_9}\dfrac{p}{n} = 0 \\ \varepsilon > 0. \end{cases}$$

L'équation en t admet toujours une racine positive et une seule ; le problème se limite donc à vérifier la seule condition :

$$\varepsilon > 0.$$

Il est rappelé que cette condition :

— est toujours satisfaite si $Z < X$,
— peut ne pas être satisfaite dans le cas où :

$$X < Z < 2X\left[1 + \frac{G_6K_6(G_0K_0)^2}{G_9K_9}\right] + \frac{Y}{2} \# 2X + \frac{Y}{2}.$$

6.3-2. Explosif pouvant se comporter comme un suroxygéné :

$$X < Z < 2X\left[1 + \frac{G_6K_6(G_0K_0)^2}{G_9K_9}\right] + \frac{Y}{2} \# 2X + \frac{Y}{2}.$$

Le problème de la détermination de la composition des produits de détonation est celui de la résolution du système suivant :

$$\begin{cases} X = \alpha + \beta & \alpha > 0 \\ \dfrac{Y}{2} = \gamma + \delta & \beta > 0 \\ & \gamma > 0 \\ Z = 2\alpha + \beta + \gamma & \delta > 0 \\ G_0K_0 = \dfrac{\beta}{\alpha}\cdot\dfrac{\gamma}{\delta} & G_9K_9 > \dfrac{p}{n}\dfrac{\beta^2}{\alpha}. \end{cases}$$

Posant $t = \alpha/\beta$, la discussion de ce système se réduit à celle du système suivant :

$$\begin{cases} t > 0 \\ \left(Z - 2X - \dfrac{Y}{2}\right)G_0K_0t^2 + \left[(Z - 2X) + \left(Z - X - \dfrac{Y}{2}\right)G_0K_0\right]t + (Z - X) = 0 \\ G_9K_9 > \dfrac{p}{n}\dfrac{\beta^2}{\alpha}. \end{cases}$$

Tenant compte des inégalités traduisant la condition selon laquelle l'explosif peut se comporter comme un explosif du type suroxygéné,

l'équation en t admet toujours une racine positive unique. Le problème se limite donc à la vérification de la seule condition justificative de l'hypothèse $\varepsilon = 0$, à savoir :

$$G_9 K_9 > \frac{p}{n} \frac{\beta^2}{\alpha}.$$

6.3-3. Explosif suroxygéné :

$$Z > 2X\left[1 + \frac{G_6 K_6 (G_0 K_0)^2}{G_9 K_9}\right] + \frac{Y}{2} \# 2X + \frac{Y}{2}.$$

Il n'est plus possible — et pour cause — d'admettre que l'oxygène est absent des produits de détonation ($\eta \neq 0$). En principe, le calcul de cette composition doit être entrepris en tenant compte de l'équilibre de réaction du gaz à l'eau et de l'équilibre de dissociation de la vapeur d'eau. Il convient cependant de remarquer que, dans de tels cas, il est suffisant d'écrire l'équation de décomposition sous la forme :

$$C_X H_Y O_Z N_W \rightarrow XCO_2 + \frac{Y}{2} H_2O + \left(\frac{Z}{2} - X - \frac{Y}{4}\right) O_2 + \frac{W}{2} N_2.$$

J. Taylor (Réf. 60) étend d'ailleurs cette méthode au cas des explosifs se comportant fortement comme des explosifs suroxygénés :

$$\left(Z \lesssim 2X + \frac{Y}{2}\right);$$

la méthode consiste à oxyder tout l'hydrogène en vapeur d'eau, tout le carbone en oxyde de carbone, enfin, avec l'oxygène restant, le maximum d'oxyde de carbone en gaz carbonique :

$$C_X H_Y O_Z N_W \rightarrow \left(Z - X - \frac{Y}{2}\right) CO_2 + \left(2X + \frac{Y}{2} - Z\right) CO + \frac{Y}{2} H_2O + \frac{W}{2} N_2.$$

Le calcul montre en effet que tenir compte des équilibres de réaction du gaz à l'eau et de dissociation de la vapeur d'eau modifie peu la composition des produits de détonation et est pratiquement sans effet sur les caractéristiques de détonation de ces explosifs.

6.3-4. Formules nécessaires au calcul de la composition des produits de détonation. — Les constantes d'équilibre K, nécessaires aux calculs, ont été indiquées au paragraphe 4.3 ; elles concernent le cas où les gaz sont supposés parfaits et supposent les pressions exprimées en atmosphères.

Tenant compte de l'équation d'état utilisée, les termes correctifs

'imperfection, dont le principe du calcul a été exposé au paragra-he 5.2, ont pour expression $\left(\frac{b}{n}\right.$ étant exprimé en cm³/mole$\left.\right)$:

$$\text{Log}_e\, G_0 = 10{,}1(\sigma - 1)\frac{n}{b}.$$

$$\text{Log}_e\, G_9 = f - 29(\sigma - 1)\frac{n}{b}.$$

$$f = \text{Log}_e\left(\sigma - \frac{a}{n'RTv'}\right) - \int_0^x \frac{\sigma - 1}{x}\, dx.$$

Dans certains cas particuliers, il est intéressant de pouvoir vérifier u'il est justifié de négliger la présence, dans les produits de détona-ion, de corps tels que l'oxygène, le méthane, l'ammoniac, le bioxyde 'azote. Les données nécessaires à de telles vérifications sont les sui-antes :

— équilibre de formation du bioxyde d'azote :

$$\frac{1}{2}N_2 + H_2O \leftrightarrows NO + H_2.$$

$$[n_{NO}] = \frac{G_3K_3}{\left(\frac{p}{n}\right)^{\frac{1}{2}}} \frac{\gamma\left(\frac{W}{2}\right)^{\frac{1}{2}}}{\delta}$$

K_3 — graphique 6.1.

$$\text{Log}_e\, G_3 = \frac{1}{2}f - 53(\sigma - 1)\frac{n}{b}$$

— équilibre de dissociation de la vapeur d'eau :

$$2H_2O \leftrightarrows 2H_2 + O_2$$

$$[n_{O_2}] = \frac{G_6K_6}{\frac{p}{n}} \cdot \left(\frac{\gamma}{\delta}\right)^2$$

K_6 — graphique 6.2

$$\text{Log}_e\, G_6 = f - 42{,}7(\sigma - 1)\frac{n}{b}$$

— équilibre de formation du méthane :

$$CO + 3H_2 \leftrightarrows CH_4 + H_2O$$

$$[n_{CH_4}] = G_7K_7\left(\frac{p}{n}\right)^2 \frac{\beta\delta^3}{\gamma}$$

K_7 — graphique 6.3

$$\text{Log}_e\, G_7 = -2f + 30{,}1(\sigma - 1)\frac{n}{b}$$

— équilibre de formation de l'ammoniac :

$$\frac{1}{2}\,N_2 + \frac{3}{2}\,H_2 \leftrightarrows NH_3$$

$$[n_{NH_3}] = G_8 K_8 \frac{p}{n}\left(\frac{W}{2}\,\delta^3\right)^{\frac{1}{2}}$$

K_8 — graphique 6.4.

$$\mathrm{Log}_e\, G_8 = -f + 22{,}8(\sigma - 1)\,\frac{n}{b}\,.$$

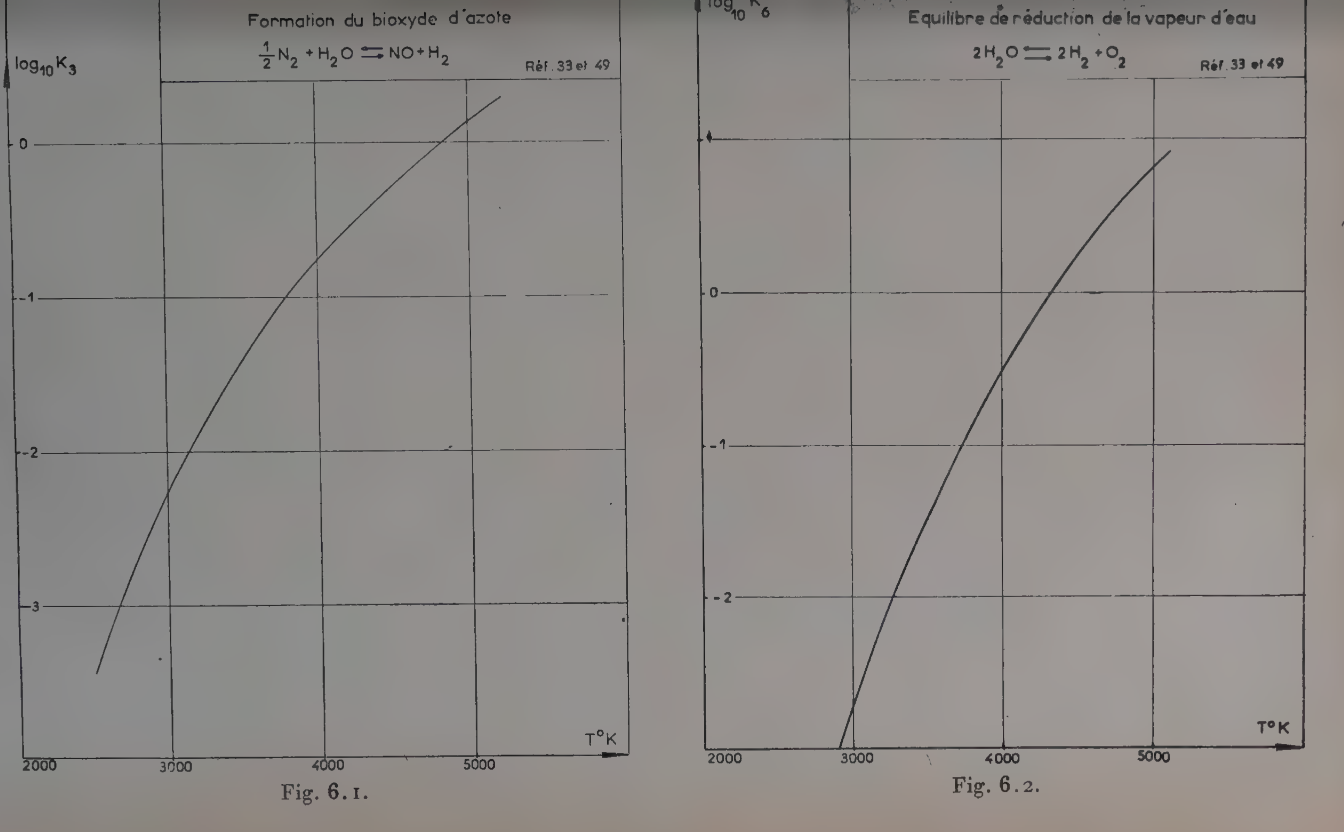
6.3-5. L'ensemble des équations traduisant le problème de la déte
mination de la composition des produits de détonation forme un sy
tème résoluble dès que sont connus les différents paramètres, p, T et
dans le cas des explosifs surcarbonés, T et v dans le cas des explosi
se comportant comme des suroxygénés ; ce système est résoluble so
directement si les paramètres n, b, x sont supposés connus, soit p
approximations successives dans le cas contraire.

6.4. **Principe des calculs en vue d'utilisation d'un calculateu
arithmétique. —** Le calcul s'effectue par approximations successives
l'ensemble des équations correspondant au problème chimique perm
de déterminer les paramètres nécessaires à la résolution du systèm
formé par les équations hydrodynamiques et l'équation d'état ; récipr
quement, l'ensemble des équations hydrodynamiques, joint à l'équa
tion d'état adoptée, permet d'obtenir les valeurs des paramètres néce
saires à la résolution du problème chimique.

A titre d'exemple sont présentés les calculs détaillés correspondan
aux cas d'un explosif donnant lieu à formation de carbone, c'est-à-di
d'un explosif, soit surcarboné, soit sous-oxygéné et sous-carboné
comportant comme un surcarboné. Le cas traité (annexe 6.I) est cel
de trinitrotoluène à la densité de chargement $\Delta = 1{,}6$ g/cm³ ; le coef
cient (a), caractéristique de l'intervention des forces d'attraction, a é
choisi tel que :

$$a = \frac{1{,}15 \cdot 10^6 \cdot e^{-\frac{40\,000}{T}}}{v'^4}\left[\mathrm{hpz}\left(\frac{\mathrm{cm}^3}{\mathrm{g.gaz}}\right)^2\right].$$

Les calculs ainsi détaillés correspondent à l'emploi d'un calculate
arithmétique ; ils constituent le calculogramme nécessaire à la progra
mation.



Formation du bioxyde d'azote
1/2 N2 + H2O ⇌ NO + H2
Réf. 33 et 49
log10 K3
0
-1
-2
-3
2000
3000
4000
5000
T°K
Equilibre de réduction de la vapeur d'eau
2 H2O ⇌ 2 H2 + O2
Réf. 33 et 49
log10 K6
0
-1
-2
2000
3000
4000
5000
T°K

Fig. 6.1.

Fig. 6.2.

Formation de l'ammoniac

$\frac{1}{2} N_2 + \frac{3}{2} H_2 \rightleftarrows NH_3$

$\log_{10} K_8$

-4 -4,5 -5 -5,5

2000 3000 4000 5000 T° K

Formation du méthane

$CO + 3 H_2 \rightleftarrows CH_4 + H_2O$

Réf. 33 et 49

$\log_{10} K_7$

-7 -8 -9 -10

2000 3000 4000 5000 T° K

TNT	$X = 0{,}030\ 819$ $Y = 0{,}022\ 013$ $Z = 0{,}026\ 416$ $W = 0{,}013\ 208$	(moles/g.exp.)	$Q_f = 27$ (calorie/g.exp.)		$\Delta = \frac{1}{v_0} = 1{,}6$ (g./cm³)
p (hpz) = 148 020		n (moles/g.exp.) = 0,025 976		$x = 1{,}586\ 93$	
θ (°K) = 4 167,0		b (cm³/g.exp.) = 0,615 930		v' (cm³/g.exp.) = 0,531 440	
P (atm) = 0,986 8 p	146 066	$\text{Log } G_0 = 10{,}1\ (\sigma - 1)\ \frac{n}{b}$	2,356 33	$\text{Log } G_9 = f - 29\ (\sigma - 1)\ \frac{n}{b}$	— 7,974 35
σ	6,531 89	$\log G_0$	1,023 34	$\log G_9$	— 3,463 22
$a\left[\text{hpz}\left(\frac{\text{cm}^3}{\text{g.gaz}}\right)^2\right]$	977,209	$\log K_0$	0,959 45	$\log K_9$	6,592 41
$\frac{a}{83{,}16\ n'Tv'}$	0,149 191	$\log G_0K_0$	1,982 79	$\log G_9K_9$	3,129 19
f	— 1,208 65	G_0K_0	96,115	G_9K_9	1 346,4
$2G_0K_0.t^3 + (G_0K_0 + 2)t^2 - \left[\left(Z - \frac{Y}{2}\right)\frac{P}{n}\frac{G_0K_0}{G_9K_9} - 1\right]t - \frac{Z}{G_9K_9}\frac{P}{n} = 0$ $192{,}230\,t^3 + 98{,}115\,t^2$ $- 6\ 184{,}36\,t - 110{,}32 = 0$				$t = \quad \rightarrow +$ $t = \quad \rightarrow -$ $t = 5{,}431\ 8$	
Phase gazeuse (n_i)	$\alpha = \beta t$	0,007 064 (9)	$\gamma = Z - 2\alpha - \beta$	0,010 985 (5)	$\frac{W}{2} =$ 0,006 604
	$\beta = t \Big/ \frac{P}{nG_9K_9}$	0,001 300 (6)	$\delta = \frac{Y}{2} - \gamma$	0,000 021 (0)	
Phase solide (n_j)	$\varepsilon = X - \alpha - \beta$	0,022 453 (4)			

Annexe 6-I *(suite)*

n (moles/g.exp.) $= \Sigma n_i$	0,025 976		
m (g./g.exp.) $= \Sigma n_i M_i$	0,730 334		
b (cm^3/g.exp.) $= \Sigma n_i b_i$	0,615 940		
b' (cm^3/g.gaz) $= b/m$	0,843 368		
$\Sigma \mu_j \varphi_j$ (cm^3/g.exp.) $= \Sigma n_j M_j \varphi_j$	0,119 851		
$A^* = \Sigma n_i A_i^* + \Sigma n_j A_j^*$	235,572	$C_v^*\left(\frac{\text{cal}/°\text{K}}{\text{g.exp.}}\right) = B^* + 2C^*\theta$	0,432 587
$B^* = \Sigma n_i B_i^* + \Sigma n_j B_j^*$	0,379 134		
$C^* = \Sigma n_i C_i^* + \Sigma n_j C_j^*$	$6{,}413\ 89 \times 10^{-6}$	$\Delta E^*\left(\frac{\text{cal.}}{\text{g.exp.}}\right) = -A^* + B^*\theta + C^*\theta^2$	1 455,648
Q (cal/g.exp.) $= \Sigma n_i(Q_v, 300)_i + \Sigma n_j(Q_r, 300)_j$	1 330,922		
Q_r (cal/g.exp.) $= Q - Q_f$	1 303,922		
v' (cm^3/g.gaz)	0,531 440	→	→
a/pv'^2	0,023 375		
$\frac{\partial a}{\partial v'} \Big/ pv'^2$	— 0,175 940		
$T \frac{\partial a}{\partial T} \Big/ pv'^2$	0,224 385		
x	1,586 95		
σ	6,532 05		
$\frac{d\sigma}{dx}$	8,237 40		

$\ldots \frac{\partial v'}{} \ldots \sigma \ldots \sigma^2 dx$			
$c_v\left(\frac{\text{cal}/^\circ\text{K}}{\text{g.exp.}}\right) = \frac{m}{41,85}\int_{v'}^{\infty} T \frac{\partial^2 a}{\partial T^2}\frac{dv'}{v'^2}$	0,112 350		
$\mathcal{C}_v\left(\frac{\text{cal}/^\circ\text{K}}{\text{g.exp.}}\right) = \mathcal{C}_v^* + c_v$	0,544 937		
$n\frac{[R = 1,987\ 1]}{\mathcal{C}_v}$	0,094 721		
k	0,507 823		
$v\,(\text{cm}^3/\text{g.exp.}) = (kv_0 + \beta^*)/(1 + k)$	0,507 984		
$v'\,(\text{cm}^3/\text{g.gaz}) = (v - \Sigma\mu_j\varphi_j)/m$	0,531 446 →	→	
$\Delta e\,(\text{cal/g.exp.}) = -\frac{m}{41,85}\int_{v'}^{\infty}\left(a - T\frac{\partial a}{\partial T}\right)\frac{dv'}{v'^2}$	55,189		
$\Delta E\,(\text{cal/g.exp.}) = \Delta E^* + \Delta e$	1 510,837		
$\frac{nR}{2k}\frac{1}{1 + a/pv'^2}\left(\frac{\text{cal}/^\circ\text{K}}{\text{g.exp.}}\right)$	0,049 661		
$T\,(^\circ\text{K}) = \frac{Q_r + \mathcal{C}_v\theta - \Delta E}{\mathcal{C}_v - nR/2k(1 + a/pv'^2)}$	4 167,0		
$p\,(\text{hpz}) = 10^4\,\frac{n[R = 8,316/1\,000]T}{v - \beta^*} - \frac{a}{v'^2}$	148 02(1)		
$D\,(\text{m/s}) = 10\,v_0\sqrt{p/(v_0 - v)}$	7 029,(4)		
$a^*\,(\text{m/s}) = D\frac{v}{v_0}$	5 713,(3)		
$u\,(\text{m/s}) = D - a^*$	1 316,(1)		

CHAPITRE 7

Résultats.

7.1. Le calcul des caractéristiques de détonation a été effectué pou différents explosifs solides selon la méthode indiquée dans le paragra phe précédent. Afin d'accorder les valeurs théoriques et expérimental de la vitesse de détonation, nous avons été conduits à adopter pour paramètre (a), constante de Van der Waals, la fonction :

$$a = \frac{1{,}15 . 10^6 . e^{-\frac{40\,000}{T}}}{v'^4} \left[\text{hpz} \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{g-gaz}}\right)^2\right].$$

Les résultats du calcul des caractéristiques de détonation correspon dant à différentes densités de chargement de divers explosifs sont pr sentés dans le tableau 7.I. Les graphiques 7.1 à 7.13 traduisent le résultats concernant la vitesse de détonation : valeurs théoriques obt nues et valeurs expérimentales publiées par différents auteurs. Il est noter que de nombreux auteurs donnent pour représenter leurs résu tats expérimentaux une formule linéaire telle que $D = D_1 + M(\Delta - 1)$ en revanche, ils n'indiquent pas dans quel domaine de variations de cette formule approchée est valable.

7.2. Cherchant à juger de la valeur des résultats obtenus et plus pa ticulièrement de la valeur de l'équation d'état adoptée, il est intére sant de se référer à certaines mesures indirectes de la pression de dét nation, mesures résultant de la détermination expérimentale de l vitesse de surface libre d'un solide d'équation d'état connue et choqu par l'explosif étudié (Réf. 19, 20, 22, 29, 42).

La vitesse matérielle d'un solide, après passage de l'onde de cho est sensiblement moitié de la vitesse de la surface libre ; cette vitess de la surface libre est une fonction décroissante de l'épaisseur d l'échantillon choqué ; faisant tendre cette épaisseur vers zéro, o obtiendrait donc la valeur de la vitesse matérielle du produit choqu correspondant à la condition Chapman-Jouguet de détonation. L'épai seur de la zone de réaction intervient cependant dans ce passage à l limite : il apparaît sur la courbe traduisant la vitesse de la surfac libre en fonction de l'épaisseur du matériau choqué, une discontinuit correspondant précisément au choc relatif à la condition Chapman Jouguet (Réf. 22 par exemple).

Les résultats expérimentaux présentés par Deal (Réf. 19, 20) conce nent l'aluminium au contact d'hexogène et de trinitrotoluène (graph ques 7.14 et 7.15). Ces résultats sont traduits sur le graphique 7.16 e

nême temps que les points Chapman-Jouguet relatifs à chacun de ces explosifs et les polaires de choc correspondants.

Les résultats expérimentaux obtenus par J. Thouvenin (Réf. 61) concernent le couplage hexolite D-plexiglas ; ces résultats sont portés sur le graphique 7.16 ainsi que le point Chapman-Jouguet correspondant à cet explosif et la courbe de détente isentropique des produits de détonation.

Il apparaît ainsi que la pression de détonation calculée et la pression de détonation déduite des résultats expérimentaux précédents :

— sont en parfait accord dans le cas de l'hexogène et de l'hexolite D,
— diffèrent d'environ 10 p. 100 dans le cas du trinitrotoluène.

7.3. La méthode dite du pan coupé (Réf. 62) permet de déterminer expérimentalement le rapport u/D. Les résultats expérimentaux obtenus pour l'hexolite D conduisent à la valeur :

$$\frac{u}{D} = 0{,}22 \pm 0{,}02$$

résultat en parfait accord avec la valeur théorique obtenue.

7.4. En conclusion, l'équation d'état choisie donne des résultats assez satisfaisants pour l'ensemble des explosifs étudiés. L'expression adoptée pour la constante de Van der Waals (a) doit cependant être regardée avec quelque précaution, car si les résultats obtenus sont satisfaisants, ils concernent tous des explosifs de la forme $C_XH_YO_ZN_W$. Il resterait à savoir si, dans le cas d'explosifs de nature différente, l'expression adoptée pour (a) conviendrait encore.

A ce sujet, revenons à la définition mathématique du coefficient (a) (§ 2.2-2). L'effet des forces intermoléculaires à grand rayon d'action, forces d'attraction supposées en première approximation peu variables avec la distance et assez peu intenses pour ne pas modifier la répartition uniforme des molécules, est défini par l'expression :

$$\frac{1}{3}\Sigma r\varphi(r) \simeq -\frac{2\pi(nN)^2}{3v}\left|\int_\sigma^\infty r^3\varphi(r)dr\right| = -\frac{a}{v}$$

soit :

$$a = \frac{2\pi(nN)^2}{3}\left|\int_\sigma^\infty r^3\varphi(r)dr\right|.$$

Le coefficient (a) dépend donc de la composition des produits de détonation. Procédant par analogie avec la méthode utilisée pour la

définition du coefficient (b), il semblerait préférable de définir le coefficient (A) caractéristique des forces d'attraction, par l'égalité :

$$\frac{nA}{v} = \frac{2\pi(nN)^2}{3v} \left| \int_\sigma^\infty r^3\varphi(r)dr \right|$$

c'est-à-dire :

$$A = n\left[\frac{2\pi N^2}{3} \left| \int_\sigma^\infty r^3\varphi(r)dr \right|\right].$$

Définissant alors (A_i) spécifique d'une espèce moléculaire et supposant une loi d'additivité linéaire valable dans le cas d'un mélange gazeux, le coefficient (A) correspondant à ce mélange serait alors :

$$A = \Sigma n_i A_i.$$

(Commissariat à l'Energie atomique.
Paris, janvier 1960).

TABLEAU 7-I

Composition et chaleur de formation à volume constant à 300 °K des différents explosifs étudiés.

Explosif	X (mole/g)	Y (mole/g)	Z (mole/g)	W (mole/g)	Q_f (calorie/g)
Hexogène (réf. 49)	0,013 506	0,027 012	0,027 012	0,027 012	— 89
Tétryl (réf. 49)	0,024 378	0,017 413	0,027 860	0,017 413	— 46
Tolite (réf. 49)	0,030 819	0,022 013	0,026 416	0,013 208	27
Pentolite (50/50)	0,023 317	0,023 659	0,032 186	0,012 930	203
A	0,019 004	0,028 322	0,026 062	0,023 288	— 47,8
B	0,017 905	0,026 054	0,026 870	0,023 470	— 53,4
C	0,027 032	0,029 263	0,025 499	0,016 981	59,4
D	0,017 026	0,026 323	0,026 901	0,024 170	— 59,0
E	0,017 761	0,026 126	0,026 964	0,023 482	— 48,4
F	0,035 933	0,032 756	0,024 585	0,010 144	201,8
G	0,022 304	0,027 779	0,026 369	0,020 147	14,1
H	0,031 390	0,031 083	0,025 179	0,013 478	139,2
I	0,034 790	0,032 324	0,024 733	0,010 983	186,1

TABLEAU 7-I (*suite*). — *Résultats du calcul des caractéristiques de détonation de différents explosifs.*

Explosif	Δ (g/cm³)	p (hpz)	T (° K)	v (cm³/g)	β* (cm³/g)	v' (cm³/g)	α* (cm³/g)	D (m/s)	u (m/s)
Hexogène	1	92 990	4 970	0,76181	0,59329	0,76912	0,59670	6 248	1 488
	1,2	129 610	5 021	0,63327	0,52213	0,64414	0,52660	6 707	1 610
	1,3	152 460	5 001	0,58443	0,49400	0,59425	0,49747	6 987	1 678
	1,4	179 500	4 955	0,54385	0,47004	0,55169	0,47205	7 330	1 749
	1,5	211 850	4 894	0,50995	0,44944	0,51544	0,44985	7 751	1 822
	1,6	250 470	4 823	0,48094	0,43112	0,48409	0,42996	8 241	1 900
	1,7	296 190	4 750	0,45573	0,41452	0,45671	0,41189	8 795	1 981
Tétryl	1	75 610	4 620	0,77239	0,60347	0,80836	0,62091	5 764	1 312
	1,2	104 380	4 741	0,64746	0,53443	0,67880	0,54832	6 245	1 393
	1,3	121 640	4 766	0,59846	0,50583	0,62525	0,51651	6 492	1 441
	1,4	141 760	4 762	0,55669	0,48083	0,57803	0,48774	6 775	1 495
	1,5	165 930	4 734	0,52130	0,45918	0,53681	0,46215	7 123	1 553
	1,6	195 490	4 688	0,49115	0,44029	0,50093	0,43942	7 553	1 618
	1,7	231 840	4 632	0,46529	0,42361	0,46974	0,41915	8 078	1 688
Tolite	1	55 870	3 868	0,77387	0,59284	0,85796	0,63073	4 970	1 124
	1,2	77 270	4 010	0,65761	0,53264	0,72207	0,55931	5 526	1 165
	1,3	90 410	4 067	0,61217	0,50793	0,66641	0,52845	5 836	1 192
	1,4	105 900	4 113	0,57279	0,48593	0,61667	0,50012	6 179	1 224
	1,5	124 670	4 146	0,53834	0,46626	0,57190	0,47407	6 571	1 265
	1,6	148 020	4 167	0,50798	0,44855	0,53144	0,45007	7 029	1 316
	1,7	177 610	4 175	0,48111	0,43247	0,49493	0,42796	7 574	1 379

Explosif B	1,5 1,55 1,6	187 180 204 050 222 570	4 730 4 709 4 685	0,51822 0,50270 0,48822	0,45448 0,44503 0,43602	0,52890 0,51127 0,49474	0,45592 0,44511 0,43477	7 486 7 721 7 973	1 667 1 705 1 745
Explosif C	0,9 1 1,1	47 500 56 250 66 210	3 667 3 748 3 817	0,84792 0,77142 0,70858	0,62262 0,58482 0,55297	0,93684 0,85181 0,77950	0,66189 0,61934 0,58210	4 720 4 961 5 224	1 118 1 134 1 152
Explosif D	1,55 1,6 1,65	209 100 227 980 248 650	4 739 4 713 4 685	0,50120 0,48684 0,47349	0,44404 0,43508 0,42657	0,50882 0,49260 0,47746	0,44399 0,43380 0,42411	7 775 8 029 8 300	1 735 1 775 1 816
Explosif E	1,55 1,60 1,65	204 410 222 940 243 250	4 710 4 686 4 660	0,50238 0,48794 0,47450	0,44469 0,43572 0,42719	0,51074 0,49429 0,47892	0,44472 0,43444 0,42464	7 719 7 971 8 241	1 708 1 748 1 789
Explosif F	0,7 0,8 0,9	21 950 26 860 32 190	2 796 2 888 2 967	1,04641 0,93024 0,83892	0,68190 0,63627 0,59723	1,27571 1,13261 1,01647	0,77237 0,71618 0,66000	3 424 3 623 3 821	916 927 936
Explosif G	1,2 1,25 1,3	94 300 102 310 111 060	4 296 4 320 4 341	0,65243 0,62821 0,60572	0,52824 0,51506 0,50270	0,69146 0,66423 0,63858	0,54396 0,52890 0,51456	6 017 6 174 6 340	1 306 1 326 1 348
Explosif H	0,8 0,85 0,9	32 710 35 890 39 210	3 201 3 247 3 290	0,93688 0,88764 0,84370	0,65290 0,63091 0,61070	1,08018 1,02354 0,97212	0,71356 0,68809 0,66418	4 040 4 147 4 255	1 012 1 018 1 024
Explosif I	0,75 0,80 0,85	25 610 28 240 30 990	2 917 2 962 3 005	0,98666 0,93197 0,88347	0,66314 0,64068 0,61995	1,18480 1,11853 1,05880	0,74305 0,71577 0,69004	3 624 3 725 3 826	942 948 953

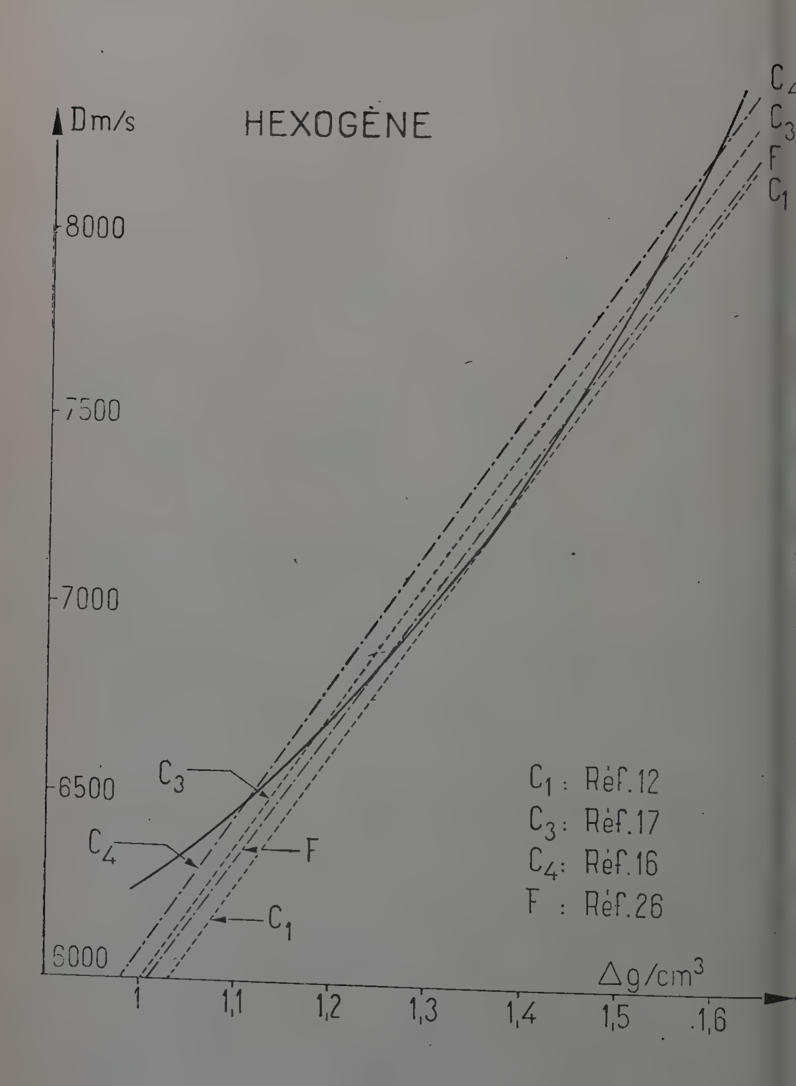

D m/s
HEXOGÈNE
8000
7500
7000
6500
6000
C3
C4
F
C1
C1 : Réf. 12
C3 : Réf. 17
C4 : Réf. 16
F : Réf. 26
Δ g/cm3
1
1,1
1,2
1,3
1,4
1,5
1,6
C3
F
C1

Fig. 7.1.

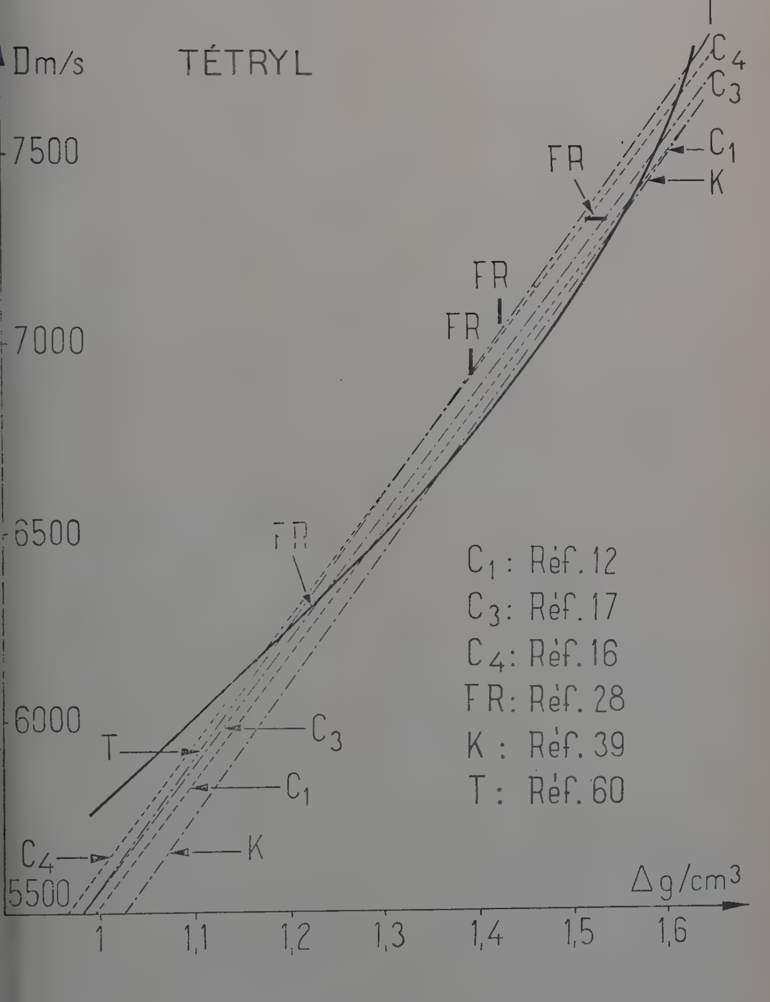
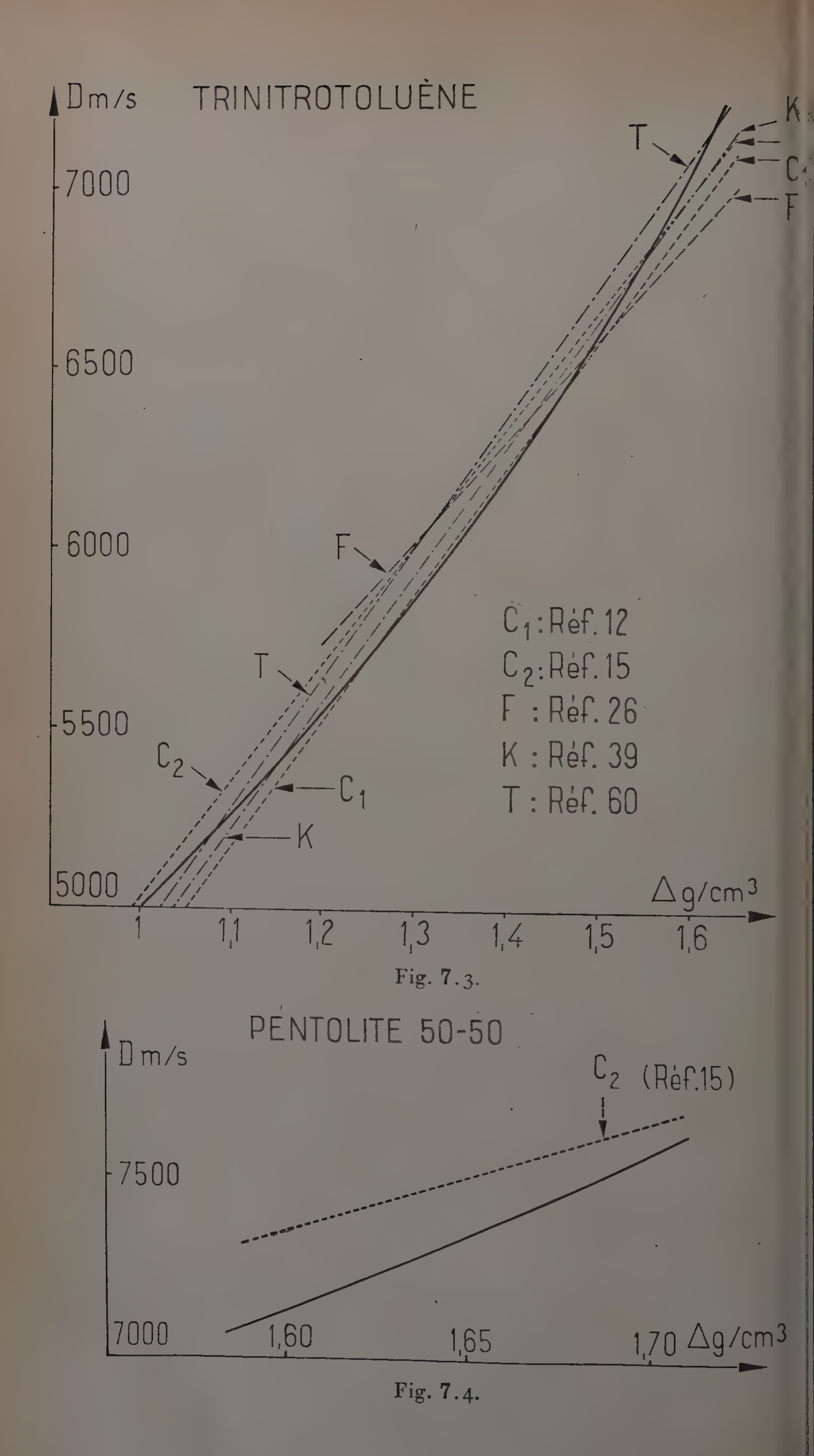

D m/s
TÉTRYL
7500
7000
6500
6000
5500
T
C4
C3
C1
K
FR
FR
FR
FR
T
C3
C1
C4
K
C1 : Réf. 12
C3 : Réf. 17
C4 : Réf. 16
FR : Réf. 28
K : Réf. 39
T : Réf. 60
Δ g/cm3
1
1,1
1,2
1,3
1,4
1,5
1,6

Fig. 7.2.



D m/s
TRINITROTOLUÈNE
7000
6500
6000
5500
5000
T
K
F
C
C2
C1
C1 : Réf. 12
C2 : Réf. 15
F : Réf. 26
K : Réf. 39
T : Réf. 60
Δ g/cm3
1
1,1
1,2
1,3
1,4
1,5
1,6

Fig. 7.3.

PENTOLITE 50-50
D m/s
C2 (Réf.15)
7500
7000
1,60
1,65
1,70
Δ g/cm3

Fig. 7.4.

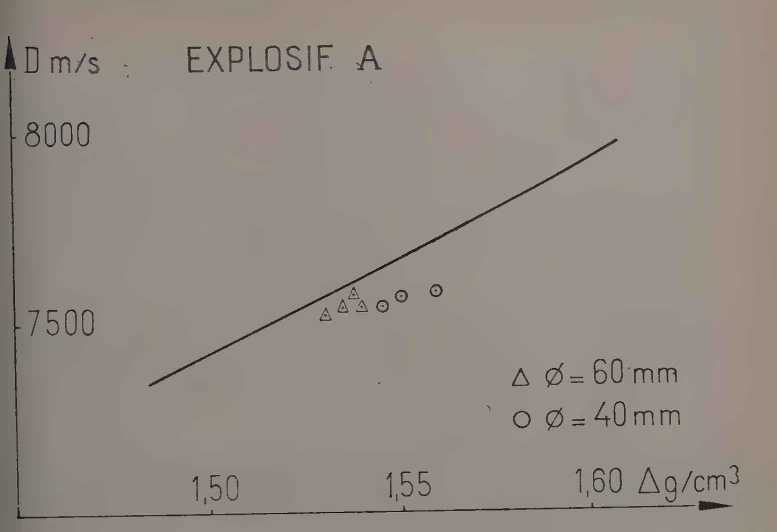

D m/s
EXPLOSIF A
8000
7500
△ Ø = 60 mm
○ Ø = 40 mm
1,50
1,55
1,60 Δ g/cm³

Fig. 7.5.

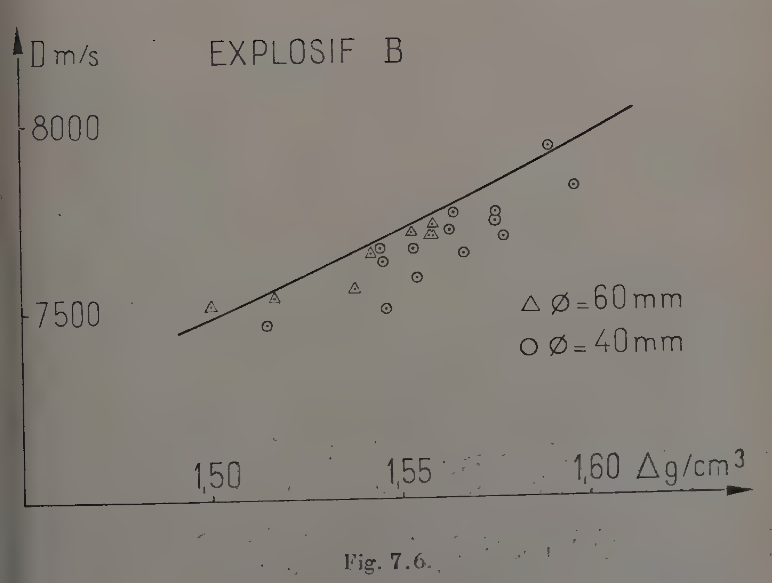

D m/s
EXPLOSIF B
8000
7500
△ Ø = 60 mm
○ Ø = 40 mm
1,50
1,55
1,60 Δ g/cm³

Fig. 7.6.

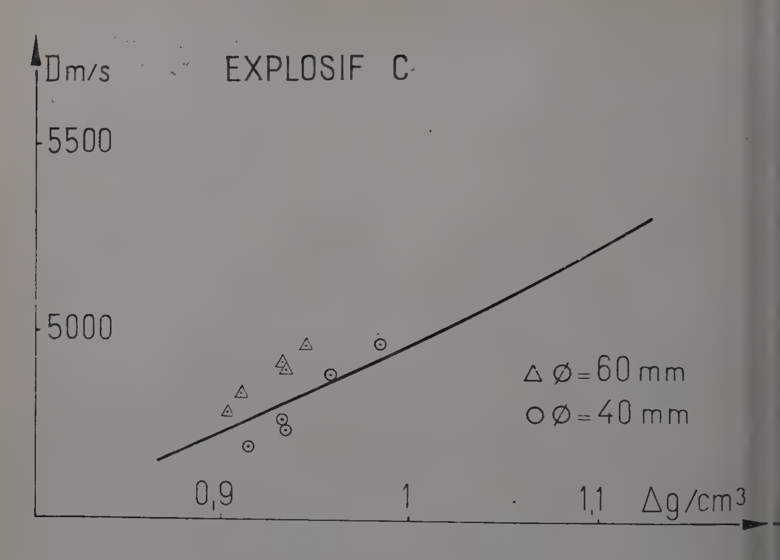


Fig. 7.7.

EXPLOSIF D

D m/s

△ Ø = 60 mm
○ Ø = 40 mm
○ Ø = 30 mm
· Ø = 20 mm

8500

8000

1,55 1,60 1,65 Δ g/cm³

Fig. 7.8.

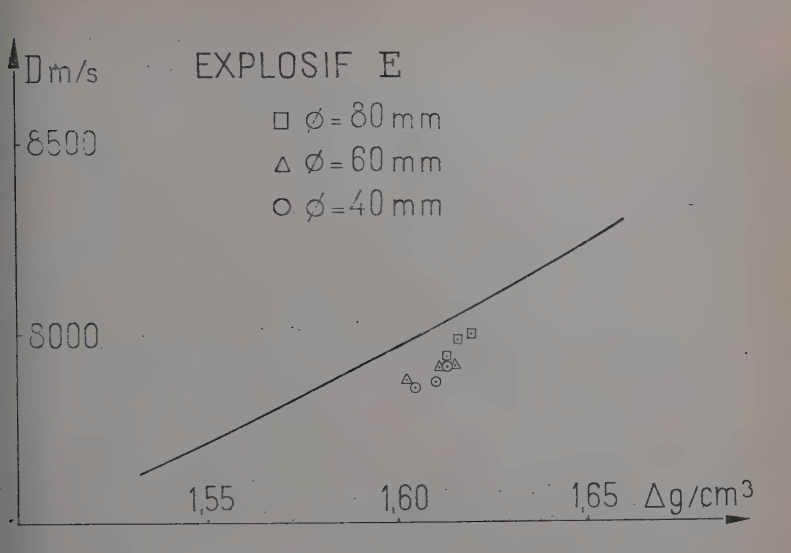


Fig. 7.9.

D m/s
EXPLOSIF F
3500
3000
× ∅ = 100 mm
□ ∅ = 80 mm
△ ∅ = 60 mm
○ ∅ = 40 mm
0,75
0,80
0,85
Δ g/cm³

Fig. 7.10.

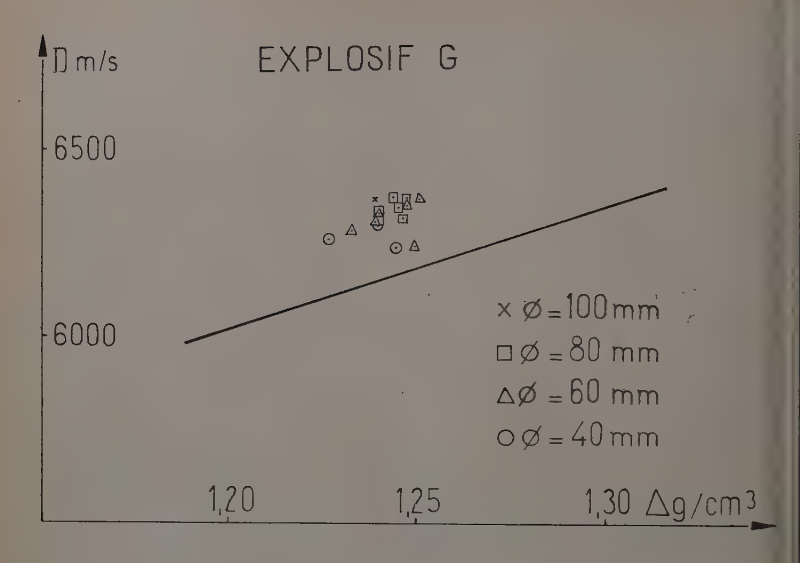


Fig. 7.11.

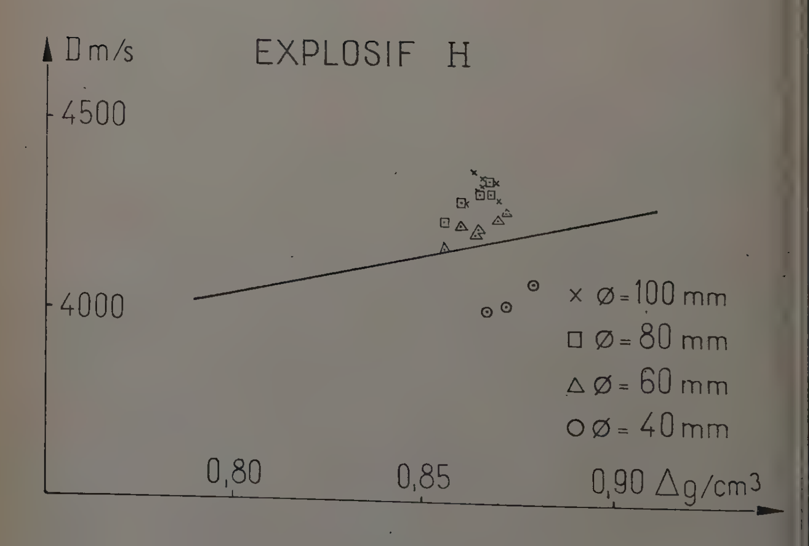


Fig. 7.12.

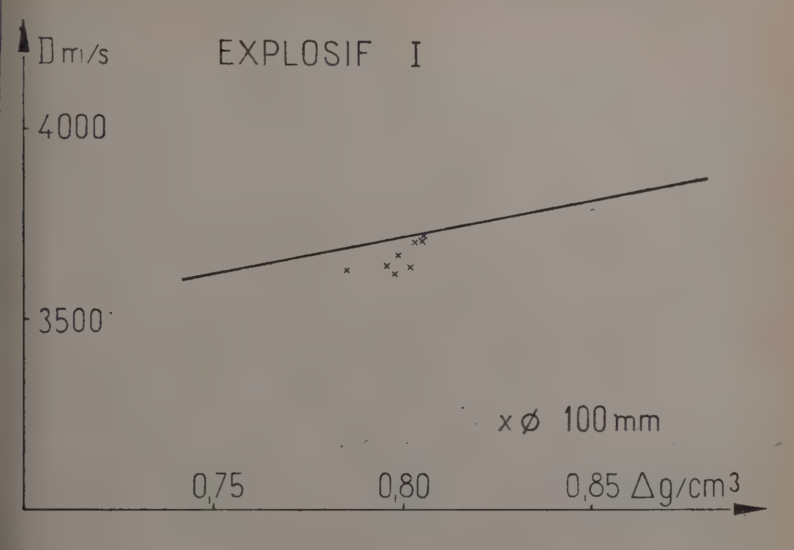


Fig. 7.13.

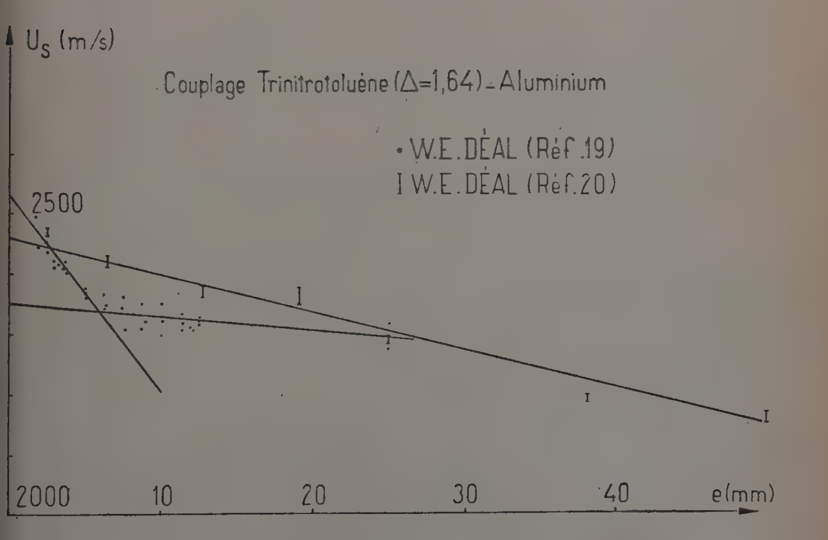


Fig. 7.14.

Us (m/s)
Couplage Hexogène (Δ=1,77) - Aluminium
· W.E. DÉAL (Réf. 19)
I W.E. DÉAL (Réf 20)
3500
3000
10
20
30
40
e(mm)

Fig. 7.15.

W.E.DEAL
P(hpz)
300 000
R.D.X.
Δ = 1,77
Aluminium
W.E.DEAL
Exp.D
Δ = 1,60
200 000
J.THOUVENI
T.N.T.
Δ=1,64
Plexiglas
100 000
1000
2000
u(m/s)

Fig. 7.16.

BIBLIOGRAPHIE

(1) I. Amdur et E. A. Mason. — Properties of gases at very high temperatures. *Phys. of Fluids*, 1958, **1**, 370-383.

(2) W. H. Andersen et R. B. Parlin. — New approaches to the determination of the thermo-dynamic-hydrodynamic properties of detonation processes. Institute for the Study of Rate Processes. University of Utah. *Technical Report 28*, octobre 1953.

(3) R. Bergeon. — Contribution à l'étude des forces intermoléculaires en liaison avec l'équation d'état des gaz et les perturbations des raies spectrales sous haute pression. *Journal des Recherches du C. N. R. S.*, 1958, **44**, 171-207.

(4) J. Berger, A. Cachin et J. Viard. — Vitesses de détonation dans un explosif contenant de la poudre d'aluminium. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 1957, **245**, 139-141.

(5) J. Berger et J. Viard. — Sur l'existence d'une discontinuité de raréfaction à l'aval d'une onde de détonation. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 1958, **246**, 2224-2227.

(6) J. Berger et J. Favier. — Quelques remarques au sujet du calcul des caractéristiques de Chapman-Jouguet des explosifs solides et de la détente des produits de détonation. *Mémorial des Poudres*, 1959, **41**.

(7) J. Berger, J. Favier et C. Fauquignon. — Du rôle de la conductibilité thermique dans la formation et l'entretien d'une onde de détonation dans un explosif condensé. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 1958, **247**, 1305-1307.

(8) S. R. Brinkley et J. G. Kirkwood. — On the condition of stability of the plane detonation wave. *Third Symposium on Combustion, Flame and Explosion Phenomena*. Williams and Wilkins Co., Baltimore, 1949.

(9) S. R. Brinkley et J. M. Richardson. — On the structure of plane detonation waves with finite reaction velocity. *Fourth Symposium on Combustion*. Williams and Wilkins Co., Baltimore, 1953.

(10) S. R. Brinkley et E. B. Wilson. — O. S. R. D. *Report 905*, septembre 1942.

(11) P. Caldirola. — On the equation of state for gases at extremely high pressures. *J. Chem. Phys.*, 1946, **14**, 738-741.

(12) M. A. Cook. — An equation of state for gases at extremely high pressures and temperatures from the hydrodynamic theory of detonation. *J. Chem. Phys.*, 1947, **15**, 518-524; 1948, **16**, 554.

(13) M. A. Cook, R. T. Keyes et L. D. Lee. — Measurements of ionization and electron densities in the detonation wave of solid explosives. Explosives Research Group. University of Utah. *Technical Report n° 1*, septembre 1956.

(14) M. A. Cook, U. S. Horsley, W. S. Partridge et W. O. Ursenbach. — Velocity-diameter and wave shape measurements and the determination of reaction rates in T. N. T. *J. Chem. Phys.*, 1956, **24**, 60-67.

(15) M. A. Cook. — Compressibilities of solids and the influence of in
additives on detonation velocity in solid explosives. *Discussions of t
Faraday Society*, 1956, **22**, 203-211.

(16) M. A. Cook. — N. D. R. C. *Report O. S. R. D. 5611.*

(17) M. A. Cook, R. T. Keyes, W. S. Partridge et W. O. Ursenbach.
Velocity-diameter curves, velocity transients and reaction rates
P. E. T. N., R. D. X., E. D. N. A and Tetryl. *J. Amer. Chem. So*
1957, **79**, 32-37.

(18) M. A. Cook. — *The science of high explosives.* Reinhold Publ. Co
(New York), 1958.

(19) W. E. Deal. — The measurement of Chapman-Jouguet pressure
explosives. *Second O. N. R. Symposium on Detonation*, 1955.

(20) W. E. Deal. — Measurement of Chapman-Jouguet pressure for exp
sives. *J. Chem. Phys.*, 1957, **27**, 796-800.

(21) W. Döring. — Über den Detonationsvorgang in Gasen. *Annalen Phys*
1943, **43**, 421-436.

(22) R. E. Duff et E. Houston. — Measurements of the Chapman-Joug
pressure and reaction zone length in a detonating high explosi
Second O. N. R. Symposium on Detonation, 1955. *J. Chem. Phy*
1955, **23**, 1268-1273.

(23) H. Eyring, R. E. Powell, G. H. Duffey et R. B. Parlin. — T
stability of detonation. *Chem. Rev.*, 1949, **45**, 69-181.

(24) J. Favier. — De l'influence de la densité de chargement sur les carac
ristiques de détonation des explosifs solides sous-oxygénés et so
carbonés. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 1958, 2
232-234.

(25) J. Favier et C. Fauquignon. — De l'accélération d'une onde de ch
génératrice de la détonation d'un explosif condensé. *Comptes Rend
de l'Académie des Sciences*, 1959, **248**, 1291-1294.

(26) W. Fickett et R. D. Cowan. — Calculation of the detonation propert
of solid explosives with the Kistiakowsky-Wilson equation of sta
Second O. N. R. Symposium on Detonation, 1955. *J. Chem. Phy*
1956, **24**, 932-939.

(27) J. G. Fox. — Spectrographic measurement of detonation temperatu
Navord Report 200-45, 1945.

(28) W. Friederich. — Über die Detonation der Sprengstoffe. *Zeit. f. g
Schiess- und Sprengstoffwesen*, 1933, **28**, 2-6, 51-53, 80-83, 113-1

(29) J. W. Gehring et J. Dewey. — An experimental determination of de
nation pressure in two solid high explosives. Ball. Res. La
Maryland, *Report 935*, avril 1955.

(30) F. C. Gibson, M. Bowser, C. R. Summers, F. Scott, J. C. Cooper
C. M. Mason. — Measurement of detonation temperatures. *Seco
O. N. R. Symposium on Detonation*, 1955. — Use of an electro-opti
method to determine detonation temperature in high explosiv
Bull. Amer. Phys. Soc., 1957, **2**, 35; *J. Appl. Phys.*, 1958,
628-632.

(31) J. O. Hirschfelder et W. E. Roseweare. — Intermolecular forces a
the properties of gases. *J. Chem. Phys.*, 1939, **43**, 15-35.

2) J. O. Hirschfelder, D. Stevenson et H. Eyring. — A theory of liquid structure. *J. Chem. Phys.*, 1937, **5**, 896-912.

3) J. O. Hirschfelder, F. T. MacClure, C. F. Curtiss et D. W. Osborne. — Propriétés thermodynamiques des gaz de poudres. *Traduction n° 433*. Laboratoire de Balistique du Service des Poudres, 5 juin 1956.

4) H. Jones. — A theory of the dependence of the rate of detonation of solid explosives on the diameter of the charge. *Proc. Roy. Soc.*, série A, 1947, **189**, 415-426.

5) H. Jones. — The properties of gases at high pressures which can be deduced from explosion experiments. *Third Symposium on Combustion, Flame and Explosion Phenomena*, 1948. Williams and Wilkins Co., Baltimore.

6) W. Jost. — Mécanisme des explosions et des combustions. *Z. Elektrochem.*, 1935, **41**, 183.

7) E. Jouguet. — *Mécanique des Explosifs*. Octave Doin et Fils, éditeurs, Paris, 1917.

8) J. G. Kirkwood et W. W. Wood. — Structure of a steady-state plane detonation wave with finite reaction rate. *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 1915-1919.

9) G. B. Kistiakowsky et E. B. Wilson. — The hydrodynamic theory of detonation and shock waves. O. S. R. D. *Report 114*, 1941. — Explosions. *Encyclopedia of Chemical Technology*, 1950, **5**, 948.

0) L. D. Landau et K. P. Staniukovich. — On a study of the detonation of condensed explosives. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences U. R. S. S.*, 1946, **46**, 362-364.

1) P. Laffitte. — Recherches expérimentales sur l'onde explosive et l'onde de choc. *Annales de Physique*, 1925, **4**.

2) H. D. Mallory et S. J. Jacobs. — The detonation zone in condensed explosives. *Second O. N. R. Symposium on Detonation*, 1955.

3) L. Médard. — Tables thermochimiques à l'usage des techniciens des substances explosives. *Mémorial de l'Artillerie Française*, 1954, **28**, 415-492.

4) L. Médard. — *Physique des Explosifs*. Cours professé à l'École d'Application des Poudres. *Mémorial de l'Artillerie Française*, 1957, **31**, 553-584; 1958, **32**, 909-952; 1959, **33**, 7-58.

5) M. P. Murgaï. — Application of Lennard-Jones Devonshire equation of state to detonation of P. E. T. N. *Proc. Indian Acad. Sci.*, 1954, **39**, 176-184.

6) National Bureau of Standards (Washington, 1952). — *Selected values of chemical thermodynamic properties*, Séries I et II.

7) National Bureau of Standards (Washington, 1956). — *Selected values of chemical thermodynamic properties*, Série III.

8) S. Paterson. — The hydrodynamic theory of detonation. Part II. On absolute calculations for condensed explosives. *Research*, 1948, **1**, 221-233.

9) H. H. Pike. — Données thermochimiques relatives aux constituants des poudres et à leurs produits d'explosion. *Traduction n° 236*. Laboratoire de Balistique du Service des Poudres, 7 novembre 1951.

0) I. Prigogine et R. Defay. — *Thermodynamique chimique*. Dunod, Paris, 1950.

(51) G. Ribaud. — Constantes thermodynamiques des gaz aux températur élevées. *Publications Scientifiques et Techniques du Ministère l'Air*, n° 266, 1952.

(52) G. Ribaud et N. Manson. — Équilibres physico-chimiques et donné thermodynamiques des mélanges gazeux aux températures élevée *Publications Scientifiques et Techniques du Ministère de l'Ai* n° 294, 1954.

(53) Y. Rocard. — L'hydrodynamique et la théorie cinétique des ga *Annales de Physique*, 1927, **8**.

(54) Y. Rocard. — *Thermodynamique*. Masson et Cie, Paris, 1952.

(55) J. F. Roth. — Über das Covolumen und den Zustand der Schwaden der Detonationszone brisanter Sprengstoffe. *Z. ges. Schiess- un Sprengstoffwesen*, 1939, **34**, 193-197.

(56) R. Schall. — Methoden und Ergebnisse der Detonationsdruck-bestim mung bei festen Sprengstoffen. *Z. Elektrochem. Ber.*, 1957, **6** 629-635.

(57) A. Schmidt. — Über die Detonation von Sprengstoffen und d Beziehung zwischen Dichte und Detonationsgeschwindigkeit. *Z. ge Schiess- und Sprengstoffwesen*, 1935, **30**, 364; 1936, **31**, 8, 37, 8 114, 149, 183, 218, 248, 284, 322.

(58) R. L. Scorah. — On the thermodynamic theory of detonation. *J. Chem Phys.*, 1935, **3**, 425-430.

(59) P. Tavernier. — Caractère imparfait des gaz d'explosion et covolum des poudres sans fumée. *Mémorial des Poudres*, 1955, **37**.

(60) J. Taylor. — *Detonation in condensed explosives*. Clarendon Pres Oxford, 1952.

(61) J. Thouvenin. — Équation d'état du plexiglas (*Résultats non publiés*).

(62) J. Viard. — Détermination directe de la vitesse des gaz brûlés derriè le front de détonation d'un explosif solide. *Comptes Rendus de l'Ac démie des Sciences*, 1957, **244**, 1619-1621.

(63) W. W. Wood et J. G. Kirkwood. — On the existence of steady-stat detonations supported by a single chemical reaction. *J. Chem. Phys* 1956, **25**, 1276-1277.

Imprimé avec les *Annales de Physique*. *Le Gérant* : G. Masso

DÉPÔT LÉGAL : 1960, 3e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 3380, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PAR
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 4151. — 9-196

SUR LA REPRÉSENTATION GÉOMÉTRIQUE DE CERTAINS PHÉNOMÈNES IRRÉVERSIBLES

Par Marius AUBERT

Dans la traduction analytique d'un phénomène où d'une loi physi-
ue, l'expression représentative :

$$y = f(x)$$

ù y est la quantité étudiée et x un certain paramètre pouvant varier
u gré de l'expérimentateur dans un domaine $x_0 \leqslant x \leqslant x_1$, deux cir-
onstances peuvent se présenter :

α) $f(x)$ est une fonction continue de x ;

β) x, en vertu de conditions imposées par la théorie, peut être
streint à évoluer de telle façon que la continuité de $f(x)$ soit plus ou
noins altérée.

Précisons par deux exemples :

α′) Soit un tube cylindrique de diamètre d et de longueur l à travers
equel circule, à la température T, un liquide (coefficient de viscosité η)
ous l'influence d'une différence de pression p entre les deux extrémi-
és du tube. Si la loi de Poiseuille est applicable, le débit D a pour
aleur :

$$D = \frac{\pi d^4}{128 \eta l} p.$$

Les paramètres géométriques du tube (d et l) étant fixés, D est repré-
enté géométriquement par une droite et D est une *fonction continue*
le p.

β′) Dans le cas de l'atome d'hydrogène, si m_0 est la masse de l'élec-
ron de charge e, Ze la charge du noyau, h la constante de Planck et
V l'énergie relative à une orbite définie par le nombre quantique prin-
ipal n :

$$W = -\frac{2\pi^2 m_0 Z^2 e^4}{n^2 h^2}.$$

Cette relation entre W et n considérée uniquement au point de vu algébrique définit une cubique alors que, du fait que n doit être entie nous n'avons en réalité qu'un *ensemble dénombrable de points* q se placent sur cette cubique.

En thermodynamique, les courbes qu'on peut rattacher à certai phénomènes irréversibles peuvent également présenter des anomali curieuses. Nous commencerons par citer deux cas empruntés E. Borel [1].

Courbes sans tangente. — « Les trajectoires observées dans mouvement brownien suggèrent la notion de *fonctions discontinu sans tangente*. Si l'on admet que le mouvement brownien est produ par les chocs de la molécule contre la particule, on doit en conclu qu'on obtiendrait, avec un grossissement suffisant, la forme exacte d la trajectoire qui se présenterait sous l'aspect d'une ligne brisée au contours arrondis... et l'on arrive ainsi à la conception d'une courb dans laquelle les sinuosités deviennent de plus en plus fines à mesu qu'on emploie un grossissement plus fort, sans qu'on atteigne jama les sinuosités dernières ; c'est bien là l'image géométrique d'une *fon tion continue n'admettant pas de dérivée*.

On obtient une courbe de même nature lorsqu'on étudie la fonctio que Boltzmann désigne par H et Gibbs par η et qui représente dans u gaz le logarithme de la probabilité d'une répartition déterminée d vitesses des molécules. Chaque rencontre entre deux molécules donn une variation brusque à cette fonction, qui se trouve ainsi représent par une courbe en escalier, les projections horizontales des march de l'escalier correspondant aux intervalles de temps qui sépare deux chocs consécutifs ».

Dans ces deux cas, une nouvelle variable s'est introduite, à savoir temps θ. D'une façon générale, lorsqu'un système σ évolue d'une faço *irréversible* d'un premier état d'équilibre A à un second état d'équi bre B (équilibres peut-être momentanés) ce passage implique des éta intermédiaires qu'on ne pourrait décrire qu'en faisant, en plus d variables thermodynamiques habituelles, intervenir le temps, des vite ses non évanescentes, des gradients de température, etc.

Ceci nécessiterait l'adjonction d'une extension en phase suppléme taire. Au contraire, dans les *transformations quasi-statiques* ord nairement envisagées en thermodynamique, θ ne joue aucun rôle peut être considéré d'après Planck [2] comme figurant à la puissan zéro.

Dans ce qui suit, nous allons montrer qu'on peut obtenir à partir

(1) Borel (E.). — Introduction géométrique à quelques théories phy ques (1911), note VII, p. 128.

(2) Planck (Max). — Initiations à la physique (1941), p. 20.

phénomènes irréversibles réalisables expérimentalement des courbes présentant des propriétés analogues à celles signalées par E. Borel.

Avant d'exposer nos exemples, faisons quelques remarques concernant les transformations quasi-statiques (réversibles) ou par hypothèse, la *continuité est réalisée.* Nous distinguerons dans cet exposé l'isentropique de l'adiabatique. Soit dQ la quantité de chaleur fournie par l'extérieur au gaz au cours d'une transformation infinitésimale. L'isentropique est définie par la condition différentielle $dQ = 0$ en chaque point de la courbe alors que, pour l'adiabatique, on a la relation intégrale $\int^{B} dQ = 0$ entre deux états A et B non infiniment voisins.

Remarques. — *a*) les équations des isothermes et des isentropiques sont pour un *gaz parfait* respectivement de la forme :

(1) $$pv = RT \qquad pv^{\gamma} = C^{te}$$ (1′)

b) une isotherme et une isentropique ne peuvent se couper en deux points ;

c) une isotherme et une isentropique ne peuvent se toucher [3] ;

d) lorsque le point figuratif $M(p, v)$ de l'état d'un gaz passe dans une transformation d'un point A à un point B, le travail mis en jeu est représenté par l'aire comprise entre le segment curviligne AB, les deux ordonnées relatives à A et B et l'axe des v.

Premier exemple. Expérience de Gay-Lussac dite de Joule. — Soit un réservoir A de volume v_0 renfermant une mole d'un *gaz parfait* en équilibre sous la pression p_0. A peut être mis en communication avec un récipient B de volume *fini* u_0 et dans lequel règne le vide. La liaison entre A et B se fait par une conduite c de volume négligeable munie d'un robinet r. L'ensemble σ du dispositif est à l'intérieur d'une enceinte imperméable à la chaleur. Le point représentatif $M_0(p_0, v_0)$ de l'état du gaz est sur l'isotherme $\mathcal{J}\mathcal{J}'$ correspondant à la température T_0 définie par :

$$p_0 v_0 = RT_0.$$

On ouvre r. Le gaz G de A se détend irréversiblement, se refroidit; les molécules acquièrent une énergie cinétique *finie* qui au contact des parois de B se transforme en chaleur. Quand, au bout d'un temps suffisant θ, l'équilibre tant au point de vue de la température que de la pression s'est rétabli, le gaz parfait G a recouvré d'après Joule sa température initiale T_0.

En vertu du premier principe, E étant l'énergie interne de G, Q et $\mathfrak{T}$

(3) Poincaré (H). — Thermodynamique (2e édition) (1908), p. 132-134.

désignant respectivement la quantité de chaleur et le travail échang[és] avec l'extérieur par σ :

$$\Delta E = \Delta Q - \Delta \mathcal{T}.$$

Par hypothèse $\Delta Q = 0$, la détente ayant lieu dans le vide $\Delta \mathcal{T} = 0$, [de] sorte que :

$$\Delta E = 0.$$

E est une constante :

$$E = C_v T_0 + E_0.$$

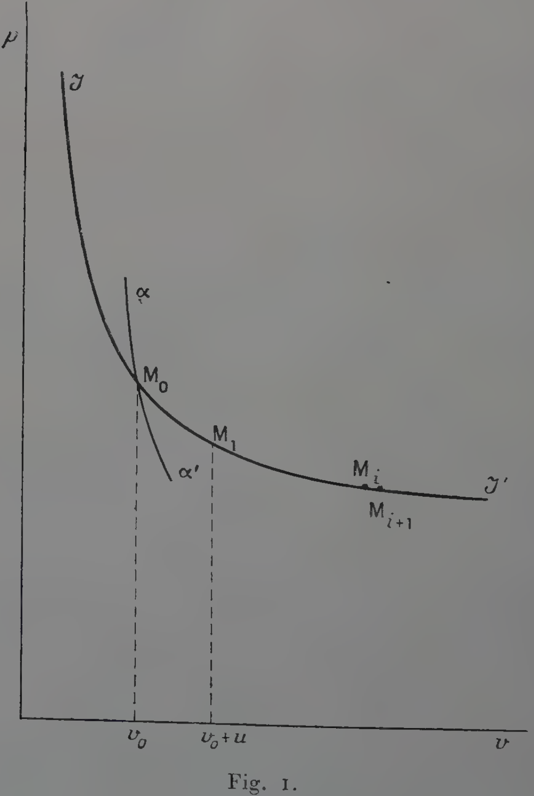


Fig. 1.

Le point $M_1(p_1, v_0 + u_0, T_0)$ décrit donc quand u_0 varie une *cour[be] isoénergétique* $\mathcal{E}\mathcal{E}'$ qui coïncide avec $\mathcal{J}\mathcal{J}'$ (fig. 1).

Remarques : I. — Cette libre expansion de Joule ne permet pas d'a[l]ler du point M_0 à un point μ infiniment voisin placé sur $\mathcal{E}\mathcal{E}'$ (ou $\mathcal{J}\mathcal{J}'$). E[n] effet, σ ne peut par hypothèse ni recevoir, ni céder de la chaleur, alo[rs]

[si] u_0 est infiniment petit, μ se placerait sur l'isentropique $\alpha\alpha'$ issu de [M]₀ et en vertu du théorème *c* de Poincaré $\alpha\alpha'$ et $\mathfrak{I}\mathfrak{I}'$ ne peuvent se tou[ch]er. En ce sens on peut dire que physiquement $\mathcal{E}\mathcal{E}'$ n'admet *pas de [ta]ngente* en M_0.

II. — Du point M_1, il est possible par une nouvelle détente irréver[si]ble d'atteindre un point $M_2(p_2, v_0 + u_0 + u_1, T_0)$ (u_1 fini) et ainsi de [su]ite. On obtient par ce processus répété, une suite de points :

$$M_0, M_1, M_2, \dots M_p, \dots$$

[tr]acés sur $\mathcal{E}\mathcal{E}'$ (ou $\mathfrak{I}\mathfrak{I}'$) et dont les abscisses diffèrent de quantités finies. [C']est en quelque sorte l'analogue de l'exemple β′ relatif à l'atome [d']hydrogène.

III. — Pour parvenir à placer sur $\mathcal{E}\mathcal{E}'$ deux points infiniment voisins [M_i] et M_{i+1}, il suffit de recourir à deux détentes irréversibles successi[ve]s à *partir de* M_0. Pour la première, le volume de B étant pris [ég]al à u_0, pour la seconde il sera $u_0 + \varepsilon$, ε étant aussi petit que l'on [ve]ut.

IV. — Si $\mathcal{E}\mathcal{E}'$ coïncide graphiquement avec $\mathfrak{I}\mathfrak{I}'$, elle s'en distingue [pa]r le travail mis en jeu. Pour un parcours AB le long de $\mathfrak{I}\mathfrak{I}'$:

$$\mathcal{T} = \int_A^B p dv = RT_0 \log \frac{v_B}{v_A} \neq 0$$

[al]ors que sur $\mathcal{E}\mathcal{E}'$:

$$\mathcal{T} = 0$$

[pu]isque la détente a lieu sans travail [ex]térieur.

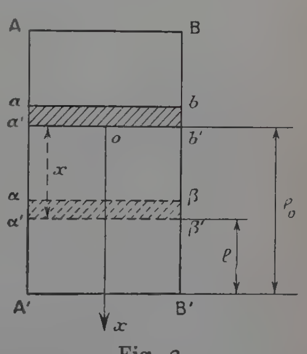


Fig. 2.

Second exemple. Cas d'une com[pr]ession irréversible. — Soit ABA′B′ ([fi]g. 2) un récipient cylindrique fermé [au]x deux extrémités et dont la section [dr]oite a pour surface l'unité d'aire. Les [pa]rois du cylindre ainsi que celles du [pi]ston *aba′b′* sont supposées imperméa[ble]s à la chaleur.

Le piston *aba′b′* est initialement immobilisé par une vis de serrage ([m] = masse du piston, $mg = P$).

On suppose que le vide règne dans la partie A*ab*B et que dans le [vo]lume *a′*A′B′*b′* se trouve un gaz visqueux se comportant comme un [ga]z parfait [4] (une mole, par exemple) dont la pression est $p_0 < mg$.

([4]) A la température de 0° C, le produit pv pour l'hydrogène demeure [sen]siblement constant et ne diffère à 40 atm que de 2,4 p. 100 du produit [rel]atif à un gaz parfait. A 0° C le coefficient de viscosité de ce gaz [est] $\eta = 0{,}000086$ C. G. S.

Prenons pour axe des x, la verticale descendante issue de O, le ce-tre du cercle $a'b'$ coïncidant avec O lorsque le piston est au repos.

A l'instant $t = 0$, on libère le piston en desserrant la vis. Lorsque dernier est parvenu en $\alpha\beta\beta'\alpha'$, le travail fourni au gaz est :

$$(1'') \qquad P(l_0 - l).$$

La transformation étant adiabatique, l'énergie interne du gaz a cr de la même quantité, de sorte que C_v étant la chaleur spécifiq molaire à volume constant :

$$(2) \qquad P(l_0 - l) = C_v(T - T_0)$$

(T_0 = température initiale).

C'est l'équation de Robin (5).

Comme $P > p_0$, le piston va commencer par descendre, atteind une position extrême, puis remonter et osciller mais, le gaz étant vi queux, l'amplitude du mouvement oscillatoire ira en décroissant tendra vers zéro, l'énergie cinétique du piston est alors complèteme transformée en chaleur.

L'équilibre étant atteint, la pression du gaz est P, l'équation (2) e encore valable, le gaz étant parfait, si on remplace T par $Pl : R$ et par $p_0 l_0 : R$ (R constante des gaz parfaits) :

$$(3) \qquad P(l_0 - l) = \frac{C_v}{R}(Pl - p_0 l_0),$$

γ étant le rapport des chaleurs spécifiques molaires, C_p à pressi constante et C_v à volume constant, on a :

$$\gamma = C_p : C_v \qquad R = C_p - C_v \qquad \frac{C_v}{R} = \frac{1}{\gamma - 1}.$$

(3) donne :

$$(\gamma - 1)P(l_0 - l) = Pl - p_0 l_0$$

d'où :

$$(4) \qquad P = \frac{p_0 l_0}{\gamma l - (\gamma - 1) l_0}.$$

Si la surface du piston était σ, en multipliant les deux termes de fraction par σ, on a :

$$(4') \qquad P = \frac{p_0 v_0}{\gamma v - (\gamma - 1) v_0}$$

ce qui fait apparaître les volumes initial et final v_0 et v du gaz.

A l'équation (4) correspond une hyperbole h_0 dans le système d'ax

(5) Robin (G.). — Thermodynamique générale (1901), p. 152.

P, v). h_0 est une *adiabatique* qui d'après (2) satisfait à la *relation intégrale :*

$$\int_{v_0}^{v}(dE + Pdv) = 0.$$

Si $P < p_0$ l'équation de Robin est évidemment valable, mais alors $T < T_0$. h_0 peut donc être construite à partir de M_0 soit à v croissant ou à v décroissant.

En vertu de (4′) P devient infini pour :

$$v = \frac{(\gamma - 1)v_0}{\gamma}.$$

Cette particularité de la pression devenant infinie pour $v \neq 0$ se retrouve dans l'étude des écoulements unidimensionnels avec la formule d'Hugoniot :

$$P = \frac{(\gamma + 1)v_0 - (\gamma - 1)v}{(\gamma + 1)v - (\gamma - 1)v_0} \tag{5}$$

qui donnne P infini pour $v = \dfrac{(\gamma - 1)v_0}{\gamma + 1} \neq 0$.

Si l'on considère P et v comme des coordonnées courantes, on retrouve une hyperbole H.

h_0 est un ensemble de points terminaux, elle est simplement *tangente* en $M_0(p_0, v_0)$ à l'isentropique I*s* issue de M_0 (fig. 3) tandis que H est *osculatrice* à I*s*.

Troisième exemple. Effet Joule-Thömsön. — Nous n'insisterons pas sur ce dernier exemple. Dans l'expérience de Gay-Lussac, il est

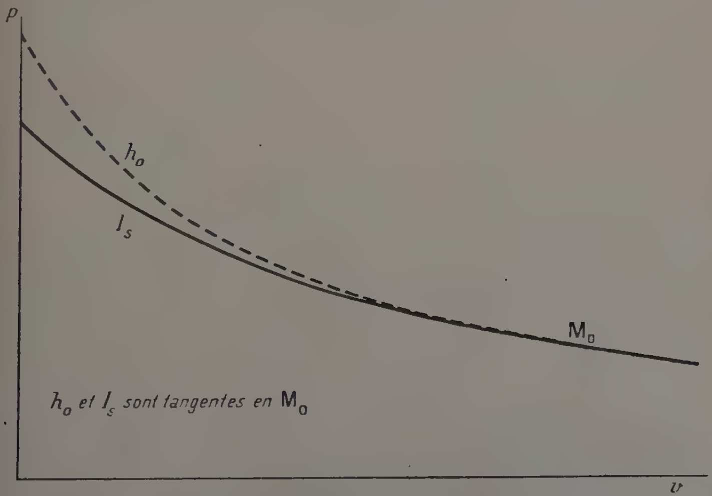


Fig. 3.

nécessaire que la différence u_0 de volume entre les récipients A et soit finie. Pour l'effet Joule-Thomson, de même que dans la compres sion irréversible précédente, c'est la différence ϖ_0 de pression entre l deux portions du gaz situées de part et d'autre de la paroi poreuse q doit être finie. Dans ces conditions, l'enthalpie H reste constante.

Cette traduction analytique du phénomène est, *a priori*, ass curieuse, car on ne peut parler de l'enthalpie d'un système qui traver des états de non-équilibre. D'une façon analogue à ce qui se présen dans les exemples précédents, l'effet Joule-Thomson donne un di gramme correspondant aux états initial et final, c'est-à-dire à des éta d'équilibre ; les états intermédiaires n'y figurent pas.

CONCLUSION

Les équations représentatives des phénomènes quasi-statiques sati font à une relation différentielle, $dT = 0$ pour les isothermes, $dQ =$ pour les isentropiques, etc.

Dans les trois cas examinés, la condition imposée est intégrale :

$$\int_A dQ = 0$$

et elle conduit à une isoénergétique pour la détente de Gay-Lussac, une hyperbole h_0 lors d'une compression irréversible et à une isentha pique pour l'effet Joule-Thomson. Il est impossible de passer d'u point M à un point μ infiniment voisin sans faire disparaître le phéno mène. Il n'y a pas *continuité*. Ces trois courbes sont des lieux d *points d'arrivée* et non des *trajectoires*, comme cela se présente po les phénomènes quasi-statiques.

Imprimé avec les *Annales de Physique*. *Le Gérant* : G. Masso

DÉPÔT LÉGAL : 1960, 3e TRIMESTRE, No D'ORDRE 3380, MASSON ET Cie ÉDITEURS, PAR
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, No 4151. — 9-196

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES IMPERFECTIONS CRISTALLINES DANS LES ALUMINIUMS TRÈS PURS [1]

Par Michel WINTENBERGER

INTRODUCTION

L'étude des imperfections cristallines s'est largement développée depuis vingt ans environ. On entend généralement par imperfection tout écart du cristal réel par rapport au cristal parfait pris au zéro absolu.

Les imperfections ont permis d'expliquer dans tous les types de solides de nombreux phénomènes et de mettre en lumière des propriétés nouvelles.

D'autre part, la possibilité de créer certains défauts par l'action des particules élémentaires fait que, depuis quelques années, de très nombreux travaux sur les imperfections ont été réalisés en liaison avec les progrès de la physique atomique.

Parmi les imperfections que l'on a introduites dans l'étude des solides, nous nous sommes intéressés aux défauts ponctuels que sont les lacunes et aux dislocations.

La notion de défaut ponctuel, lacune ou atome interstitiel, permit à Frenkel en 1926 d'interpréter la conductivité électrolytique des sels ioniques.

Les dislocations, plus difficiles à concevoir, ne reçurent de modèle précis qu'en 1935. Orowan et Taylor, parmi d'autres, purent expliquer par leur présence dans les métaux les limites élastiques réelles ; elles sont en effet beaucoup plus faibles que celles que l'on déduit de la notion de cristal sans imperfections.

Une fois reconnue, l'existence de ces défauts se généralisa rapidement aux différents types de solides.

[1] Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences physiques et soutenue le 21 juin 1958 devant la Commission d'examen.

Nous devions essayer, dans notre travail, de choisir nos conditio d'observation pour éliminer le plus possible les autres types d'impe fections qui pouvaient gêner ou masquer les phénomènes relatifs au lacunes et aux dislocations.

Nous avons pris l'aluminium comme matériau d'étude car les tr vaux du laboratoire de Vitry nous fournissaient deux raisons princ pales d'espérer des conclusions précises.

D'une part, nous disposions d'aluminiums très purs, en particuli ceux préparés au Laboratoire par la méthode de la zone fondue. Leu très faible teneur en impuretés, 5 atomes par millions, limite les inte actions de celles-ci avec les imperfections physiques ; ils se prêtent ain particulièrement bien aux études qui nous intéressent.

D'autre part, Caron, au Laboratoire de Vitry, dans son travail su la résistivité électrique de l'aluminium aux très basses température avait déjà relié quantitativement, dans un métal recuit, cette grande aux très faibles concentrations d'impuretés ; il avait pu égalemen suivre avec précision les phénomènes de recristallisation en fonctio de la pureté. L'ensemble de ces recherches qui permettaient de diffé rencier nettement les aluminiums préparés par zone fondue des alu miniums les plus purs connus précédemment, nous faisait prévoir qu la résistivité électrique aux très basses températures serait sensible au défauts ponctuels et aux dislocations.

Pour résumer nos conditions expérimentales en termes de défaut nous avons cherché à éliminer les impuretés et les phonons ; ces impe fections pouvaient, en effet, agir sur la résistivité électrique et sur le phénomènes étudiés.

Les lacunes et les dislocations ont des propriétés élastiques et éle triques puisqu'elles modifient la position des atomes et la répartitio du potentiel électrique dans le réseau. Les propriétés électriques no intéressent surtout en tant que moyen de mesure. Les propriétés éla tiques permettent d'envisager des actions entre imperfections de mêm nature ou de nature différente.

Nous avons été amenés à étudier d'abord la formation de ces défaut puis à différencier leur action sur la résistivité électrique à l'aide de leu autres propriétés. Ainsi, les lacunes existent en équilibre thermique au températures élevées et il est possible de les conserver par trempe à l'a sans introduire trop de dislocations. D'autre part, la déformatio plastique augmente la densité des dislocations, mais crée en même tem des lacunes.

La vitesse d'élimination des lacunes augmente avec la densité d dislocations. Nous avons alors essayé de préciser le mécanisme par lequ les lacunes très mobiles dans le réseau se dirigent vers les dislocation L'influence des impuretés sur ces phénomènes nous a indiqué que densité de dislocations que l'on observe diminue quand la pure

augmente ; ce résultat nous a amenés à étudier l'effet des impuretés sur la formation des lacunes et des dislocations par écrouissage.

Enfin, l'influence de la vitesse de trempe sur la résistivité électrique et les propriétés mécaniques nous a permis d'envisager comment les lacunes pouvaient s'éliminer aux dislocations.

Nous exposerons notre travail selon le plan suivant :

Chapitre I. — Existence et propriétés des lacunes et des dislocations. Caractéristiques des aluminiums étudiés.

Chapitre II. — Détermination des résistivités électriques aux très basses températures.

Chapitre III. — Élimination des lacunes en sursaturation dans les aluminiums purs.

Chapitre IV. — Étude des dislocations et des lacunes créées par déformation plastique. Influence de la pureté.

Chapitre V. — Influence de la vitesse de trempe sur l'élimination des lacunes par les dislocations. Étude des déformations de trempe.

CHAPITRE PREMIER

Existence et propriétés des lacunes et des dislocations dans l'aluminium. Caractéristiques des aluminiums étudiés.

Nous décrirons d'abord des expériences qui font supposer la présence de lacunes dans l'aluminium. Nous étudierons ensuite les propriétés principales que l'on peut déduire de la notion de lacune ainsi que les propriétés des dislocations que nous ferons intervenir dans l'exposé de notre travail. Nous terminerons ce chapitre en indiquant les caractéristiques des aluminiums que nous avons utilisés.

Existence des lacunes dans l'aluminium. — Après une trempe à l'air à partir de 600° C, la résistivité électrique à la température de l'hydrogène liquide (20°4 K) d'un fil d'aluminium préparé par zone fondue est environ quatre fois plus élevée que celle du même fil refroidi lentement. Des expériences, faites surtout sur l'or (26) et le platine (7), donnent des augmentations de résistivité analogues.

La résistivité se restaure à peu près complètement, aux erreurs de mesures près, en quelques heures à la température ordinaire (45) (fig. 1-1).

L'excès de résistivité $\Delta\rho$ augmente avec la température de trempe la vitesse de refroidissement, mais ne dépend pas sensiblement de présence d'impuretés entre 10 et 200 p. p. m.

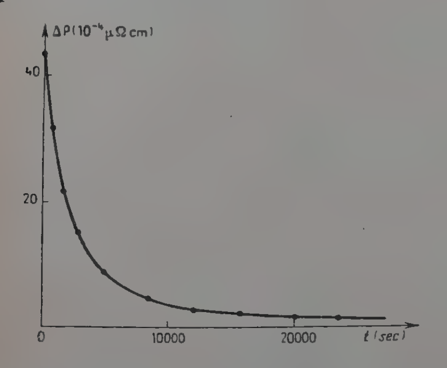


Fig. 1-1. — Restauration l'excès de résistivité élect que en fonction du tem après une trempe à l'a depuis 600° C.

Pour des trempes à l'air, nous avons obtenu les résultats moyer suivants qui montrent l'influence de la température :

Température de trempe (° C)	200	300	350	400	500	550	600
$\Delta\rho(10^{-4}\,\mu\Omega$ cm)	0,3	4,5	7,0	16	22	30	40

Par contre, la vitesse de restauration de la résistivité augmente av la concentration en impuretés (chap. IV).

Les phénomènes précédents ne sont pas dus à des déformations de trempe pour plusieurs raisons. La vitesse d'élimination des défauts ne serait pas augmentée par la présence d'impuretés et la restauration ne pourrait être ni complète ni aussi rapide pour les aluminiums les moins purs. Une déformation plastique agit différemment sur la résistivité électrique d'un aluminium recuit. La figure 1-2 montre l'effet d'un allongement de 7 p. 100 à 20° C sur la résis-

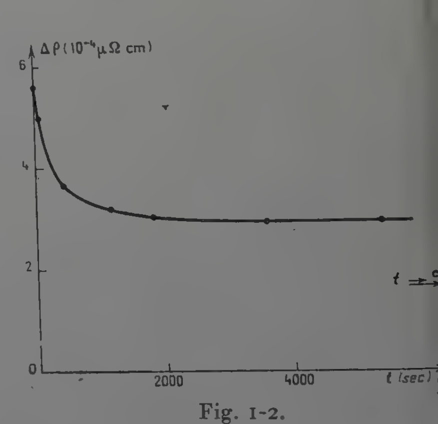


Fig. 1-2.
Évolution de la résistivité électrique après un allongement de 7 p. 100.

ivité d'un fil d'aluminium préparé par zone fondue. L'augmentation de ésistivité mesurée immédiatement après la déformation diminue très apidement à la température ordinaire, mais ne s'élimine pas complèement pour ce métal très pur, même après plusieurs mois (chap. IV). L'évolution rapide se fait dans ce cas en quelques minutes. De plus, il audrait 20 p. 100 d'allongement pour obtenir l'excès de résistivité bservé après trempe de 500° C, alors que les propriétés mécaniques les fils trempés à l'air sont très voisines de celles d'un aluminium bien recuit (chap. V).

Un aluminium déformé à la température ordinaire contient donc leux catégories de défauts dont une partie seulement peut s'éliminer à empérature ambiante ; la deuxième catégorie, dont la restauration

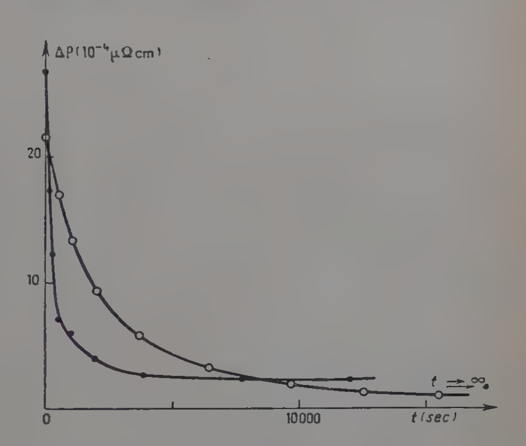


Fig. I-3.
○ Restauration de la résistivité après une trempe à l'air.
● Restauration de la résistivité après une trempe à l'air et un allongement de 8 p. 100.

st liée à celle des propriétés mécaniques, demande des recuits à des empératures élevées. Nous les identifions donc aux dislocations introluites par la déformation plastique.

D'autre part (45), si après une trempe à l'air on introduit des dislocations dans le métal par allongement du fil, on note, d'abord une augnentation supplémentaire de résistivité due à la déformation plastique, uis une restauration beaucoup plus rapide que si le fil n'avait pas été léformé (fig. I-3). Dans ce cas, l'excès de résistivité ne disparaît pas omplètement du fait de la présence de dislocations dans le réseau.

La vitesse de restauration de la résistivité est alors comparable à elle des défauts qui s'éliminaient à la température ordinaire après une léformation plastique (fig. I-2).

La notion de lacune réticulaire permet d'expliquer convenablement es expériences précédentes. On crée une lacune dans un cristal en enleant un atome à l'intérieur du réseau.

Les lacunes, comme nous allons le voir, peuvent exister dans les

métaux à des températures élevées. Des trempes suffisamment rapid peuvent donc en conserver une partie.

Les lacunes, par analogie avec les impuretés en solution (10), doive avoir une grande influence sur la résistivité électrique, ce qui expliq l'excès de résistivité après trempe.

Les lacunes sont très mobiles et, comme l'avait suggéré Seitz (40 s'élimineraient au contact des dislocations. On comprend ainsi l'au mentation de la vitesse de restauration après un allongement.

Le mouvement des dislocations pendant une déformation plastiq pourrait, d'autre part, créer des lacunes qui seraient ensuite éliminé par les dislocations présentes. Nous confirmerons ceci en montra (chap. III) que ces défauts produits par écrouissage et ceux créés p trempe suivent la même loi d'élimination.

L'étude des lacunes est donc intimement liée à celle des dislocation

Nous négligerons dans notre travail la présence d'atomes inter titiels, soit parce que leur concentration est très faible (leur énergie formation de 4 ou 5 eV étant environ quatre fois supérieure à cel d'une lacune (22) (24) (25)), soit parce que ceux qui ont pu se former o dû s'éliminer avant le début des mesures (13) (9).

D'autre part, plusieurs auteurs, pour expliquer leurs expérience ont fait intervenir des paires de lacunes qui seraient plus mobiles q les lacunes simples (37). Nous avons pu interpréter tous nos résulta par la présence d'une seule catégorie de défauts ponctuels : nous supp serons donc que, dans nos conditions expérimentales, nous n'avo formé que des lacunes simples.

Principales propriétés des lacunes. — La présence de lacunes da le réseau à la concentration c ne modifie à peu près pas le paramèt cristallin a, mais diminue la densité d (fig. 1-4) :

$$\frac{\Delta a}{a} \simeq 0 \qquad \frac{\Delta d}{d} = -c.$$

Les mesures de densité faites jusqu'à présent ne sont pas très sign ficatives, la concentration des lacunes devant être toujours très faib (10^{-4} environ). Des expériences récentes de dilatométrie (43) montre néanmoins que la longueur de fils d'aluminium trempés diminue pe dant le temps d'élimination des lacune

Les lacunes peuvent être formé par déformation plastique, par irradiati ou par chauffage à haute températu

Les deux premiers modes de form tion donnent des concentrations lacunes qui dépendent des conditio d'expériences, le troisième peut condui à un équilibre thermique.

Fig. 1-4. — Schéma de la création d'une lacune dans un réseau cristallin.

Concentration des lacunes en équilibre thermique. — A une température T, l'énergie libre d'un cristal qui contient une concentration c de lacunes est :

$$F = c(U_{FL} - TS_{FL}) + RT[c \log c + (1 - c) \log (1 - c)].$$

U_{FL} et S_{FL} étant l'énergie et l'entropie de formation d'une lacune ; l'équilibre thermique est donné par $\frac{dF}{dc} = 0$. Pour c petit :

$$c = \exp\left(\frac{S_{FL}}{kT}\right) \exp\left(-\frac{U_{FL}}{kT}\right).$$

Zener (51), par la thermodynamique, a pu montrer que $\exp\left(\frac{S_{FL}}{k}\right)$ devait être de l'ordre de l'unité.

Des considérations théoriques et expérimentales (21) conduisent à penser que vers le point de fusion la concentration en lacunes est de l'ordre de 10^{-4}.

L'équilibre thermique implique que des lacunes soient créées et éliminées ; ceci peut se produire à la surface du cristal, aux joints de grains et surtout aux dislocations.

On peut atteindre U_{FL} en suivant par exemple, en fonction de la température, la variation de résistivité électrique immédiatement après trempe.

Résistivité électrique des lacunes. — De nombreux calculs théoriques, basés sur différents modèles, donnent très approximativement pour le cuivre (9) :

$$\rho \simeq 1 \mu\Omega \text{ cm (lacunes p. } 100)^{-1}.$$

Cette valeur appliquée au cas de l'aluminium donne après trempe à l'air depuis 600° C une concentration de lacunes de $5 \cdot 10^{-5}$.

Caron avait d'ailleurs montré (10) que les impuretés de l'aluminium ont, en moyenne, une influence comparable sur la résistivité électrique.

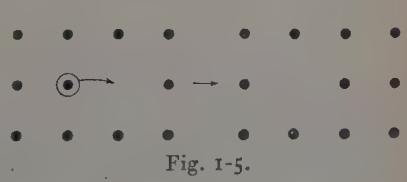


Fig. 1-5.
Schéma de la diffusion d'une lacune.

Mobilité des lacunes. — Les lacunes sont des défauts très mobiles (fig. 1-5). En effet, il suffit que par agitation thermique, un atome qui se trouve au voisinage immédiat de la lacune prenne sa place, pour qu'à la fois la lacune et l'atome aient diffusé d'un espace interatomique.

Ce genre de déplacement nécessite peu d'énergie : c'est ainsi que fait en général la diffusion par substitution.

Pour un cristal cubique, le coefficient de diffusion D_L des lacun est donné par :

$$D_L = \frac{1}{6} \nu_L b^2$$

où ν_L est la fréquence de saut de la lacune et b, la longueur du saut (28

La fréquence de saut est :

$$\nu_L = 12 . \nu_a \exp\left(-\frac{F_{DL}}{kT}\right)$$

ν_a est la fréquence de vibration atomique, $\exp\left(-\frac{F_{DL}}{kT}\right)$ la prob bilité de saut par oscillation de l'atome et 12 le nombre d'atomes qu entourent une lacune dans l'aluminium (cubiques faces centrées

Donc :

$$D_L = 2\nu_a . b^2 \exp\left(\frac{S_{DL}}{k}\right) \exp\left(-\frac{U_{DL}}{kT}\right)$$

avec $b^2 \simeq 10^{-15}$ (cm)^2. ν_a et S_{DL} sont très mal connus.

On prend en général $\nu_a = 10^{13}$ sec^{-1} ; $\frac{S_{DL}}{k}$, toujours positif (51 vaudrait quelques unités. Pour la simplicité, nous prendrons approxi mativement :

$$D_L = \exp\left(-\frac{U_{DL}}{kT}\right).$$

Pour qu'un atome donné du cristal puisse effectuer un saut, il fau que son énergie vibratoire soit suffisante et qu'il se trouve à côté d'un lacune. Le coefficient d'auto-diffusion D est donc :

$$D = 2\nu_a . b^2 \exp\left(\frac{(S_{DL} + S_{FL})}{k}\right) \exp\left(\frac{(U_{FL} + U_{DL})}{kT}\right)$$

avec $U_{FL} + U_{DL} = U_D$ énergie d'auto-diffusion.

Des mesures sur l'or en particulier (27) ont permis de mesurer sépa rément U_{DL} (par variation de la vitesse d'élimination des lacunes ave la température) et U_{FL}. On vérifie avec une certaine précision la relation précédente.

Pour l'aluminium, par suite du manque d'isotope radioactif conve nable, U_D n'est pas connu directement.

Bradshaw et Pearson (8) ont obtenu $U_{FL} \simeq 0{,}79$ eV et $U_{DL} \simeq 0{,}44$ Nous avons trouvé (chap. III) $U_{DL} \simeq 0{,}58$ eV. Ces résultats donnen $U_D \simeq 1{,}3$ eV. Cette valeur paraît en accord avec celles que l'on a indi rectement à partir d'expériences de fluage et de diffusion d'autre métaux dans l'aluminium (42).

Action d'un champ de contraintes sur les lacunes. — Un choix conve-able de coordonnées permet de représenter un champ de contraintes ar trois tensions égales et deux contraintes de cisaillement. Ces deux atégories de contraintes interviennent indépendamment dans l'expres-ion de l'énergie élastique. Nous pouvons donc étudier séparément énergie d'un solide soumis à une pression hydrostatique et à des ontraintes de cisaillement.

EFFET DE TAILLE. — Le réarrangement électronique autour d'une acune laisse sans doute un volume un peu plus faible que le volume tomique. Soit dv la variation de volume. Une lacune a de ce fait une nergie d'interaction $W = Pdv$, si P est la contrainte hydrostatique qui end à la déplacer vers les régions comprimées (21).

EFFET DE DÉFORMATION DES LACUNES. — Les lacunes peuvent se éformer facilement, ce qui réduit localement l'énergie emmagasinée lans le cristal par les contraintes internes (21) (17) (20). Nous allons nontrer ceci sur un modèle simple :

Contrainte hydrostatique. — Soit une sphère pleine, homogène et sotrope, de rayon R, soumise à une contrainte hydrostatique uni-orme P. Le déplacement radial u_1 est, dans le domaine élastique, en ın point à une distance r du centre :

$$u_1 = -\frac{P\chi r}{3}; \qquad \chi = \text{module de compressibilité.}$$

Pour un coefficient de Poisson égal à 1/3, $\chi\mu$ vaut 3/8 et par suite ous pouvons écrire :

$$u_1 = -\frac{Pr}{8\mu}.$$

Représentons une lacune en enlevant une sphère de rayon r_0 petit, u centre de la sphère de rayon R. Les équations de Lamé donnent lors approximativement un déplacement radial u_2 :

$$u_2 = -\frac{Pr}{8\mu}\left[1 + \left(\frac{r_0}{R}\right)^3\right]\left(1 + 2\left(\frac{r_0}{r}\right)^3\right)$$

n écrivant que pour $r = R$ la contrainte normale est P et que pour $r = r_0$ elle est nulle. Le déplacement est donc toujours augmenté quand on introduit des cavités dans un solide sous contrainte hydro-tatique. La contrainte P produit alors à la surface extérieure de la phère un travail :

$$W = -P.4\pi R^2.P.\frac{3r_0^3}{8\mu R^2} = -\frac{9}{8}\frac{P^2 v}{\mu}$$

v = volume de la cavité.

Cette énergie de l'ordre de $\frac{P^2\nu}{\mu}$ ne dépend pas du signe de P. U
lacune sera donc toujours attirée vers les régions de fortes contraint
hydrostatiques.

Contrainte de cisaillement. – L'énergie due au travail des contraint
de cisaillement, est très délicate à évaluer (20). Un cisaillement pouva
se décomposer en deux allongements de signes contraires, on conç
que les lacunes réduisent aussi l'énergie interne d'un solide soumis à d
contraintes de cisaillement.

En conclusion, les lacunes étant déformables auront tendance à
déplacer vers les régions de fortes contraintes, quelle que soit la natu
de ces contraintes.

Principales propriétés des dislocations. — Nous résumerons tr
rapidement les propriétés qui nous intéressent.

Nous n'aurons pas, en général, dans ce travail à préciser la nature
la forme des dislocations. Nous considérerons que dans l'aluminiu
l'énergie de macle étant grande (200 ergs $(\mathrm{cm})^{-2}$), les dislocations
sont pas séparées en deux demi-dislocations.

Propriétés élastiques des dislocations. — Les dislocations crée
dans le cristal, des contraintes internes qui décroissent comme
r étant la distance à la dislocation. Une dislocation vis ne produit p
de dilatation, par contre une dislocation coin introduit une contrain
hydrostatique :

$$P = \frac{\mu b}{3\pi} \frac{1+\nu}{1-\nu} \frac{\sin\theta}{r}$$

où b est le module du vecteur de Bürgers, ν et μ les modules de Poiss
et de cisaillement et θ l'angle polaire, compté positivement vers
demi-plan supplémentaire de la dislocation à partir du plan de glis
ment. La contrainte P vaudra au maximum :

$$(P\max) = \frac{\mu}{2\pi} \cdot \frac{1+\nu}{1-\nu} \quad \text{pour} \quad (\sin\theta) = 1 \quad \text{et} \quad r \simeq \frac{2b}{3}.$$

Ces contraintes pourront agir sur les lacunes (chap. III).

Déformation plastique. — La déformation plastique multiplie
densité des dislocations dans le réseau.

Les boucles de dislocations ainsi formées peuvent arriver jusqu
la surface du cristal ou être arrêtées dans leur développement par c
obstacles internes (impuretés, précipités, joints de grains, dislocatio
barrières de Lomer-Cottrell, formation de crans).

Dans leur mouvement, ces dislocations produisent des défau
ponctuels (chap. IV), dont la présence est encore assez mal expliqu

ls se formeraient par déplacement des crans créés par les intersections e dislocations, ou peut-être plus vraisemblablement, par recombinaison des dislocations (21).

Résistivité électrique des dislocations. — Les dislocations perturbent localement la périodicité du potentiel électrique du réseau ; leur présence augmente donc la résistivité des métaux. Il est possible de mesurer avec une assez bonne précision l'augmentation de résistivité due aux dislocations en laissant les défauts ponctuels s'éliminer après une déformation du métal (chap. IV).

Il faut ensuite connaître la densité de dislocations introduites par a déformation, ce qui est assez délicat. Nous avons pu, par l'étude de l'élimination des lacunes, apprécier cette densité de dislocations dans l'aluminium. Des calculs théoriques (39) donnent environ :

$$\Delta\rho = 5.10^{-15}\,\rho_D\ \mu\Omega\ \text{cm}$$

ρ_D étant la densité de dislocations par centimètre carré.

Les valeurs que nous avons trouvées sont environ dix fois supérieures (chap. IV).

Propriétés des aluminiums étudiés. — Les aluminiums préparés par la méthode de la zone fondue au laboratoire du C. N. R. S. de Vitry contiennent environ 10 p. p. m. (en poids) d'impuretés, soit à peu près 5 atomes étrangers par million d'atomes d'aluminium. Ils sont trois fois plus purs que les meilleurs aluminiums connus précédemment (36).

Leur grande pureté leur confère, entre autres, une aptitude remarquable à la recristallisation : écroui à — 15° C de 97 p. 100, ce métal commence à recristalliser à — 60° C (1) et (2).

Une vue d'ensemble des travaux du Laboratoire de Vitry sur les aluminiums très purs a été présentée en 1956 au Congrès de Louvain de l'Institut International du Froid (12) (3) (11) (35) (46).

Les propriétés de ces aluminiums préparés par zone fondue laissent donc supposer que leur faible quantité d'impuretés aura très peu d'influence sur les défauts cristallins, lacunes et dislocations. Nous pouvons donc espérer étudier ces défauts presque « à l'état pur ».

D'autre part, comme nous le verrons au chapitre II, l'erreur expérimentale dans l'étude des lacunes et des dislocations par mesure de résistivité électrique augmente rapidement avec la concentration en impuretés.

Les aluminiums de « zone fondue » nous ont permis d'avoir une grande précision dans ce travail.

Nous avons pu en outre étudier l'influence des impuretés dans un large domaine (10 à 200 p. p. m.) en utilisant toujours des aluminiums assez purs.

Le tableau suivant donne les analyses chimiques des principau aluminiums que nous avons étudiés.

Analyse des aluminiums.
(teneurs en p. p. m.).

Provenance	Titre conventionnel [1] (p. 100)	Cu	Fe	Si	Na	Zn	Mg	N
Zone fondue	99,999 (+)	0,06	4	3	0,2		—	5 à 6
Double électrolyse (méthode R. Gadeau)	99,997 (+)	2	3	15	4		—	1 à 2
Double électrolyse	99,992 (++)	4	25	37	6	5	1,5	1 à 2
Raffiné	99,98 (++)	60	20	40	4	60	—	—

[1] Titre conventionnel adopté par mesure de résistivité résiduelle (+) (10) ou par analyse chimique (++).

Ces analyses, réalisées par Albert (2) au laboratoire de Vitry, om surtout été faites par radiochimie après irradiation dans une pile ato mique.

CHAPITRE II

Détermination des résistivités électriques aux très basses températures.

Nous examinerons d'abord les hypothèses et le choix des condition expérimentales qui interviennent dans nos déterminations de la résis tivité électrique des imperfections. Nous étudierons ensuite l'appare utilisé pour ces mesures.

Caron avait déjà réalisé un exemplaire de cet appareil pour son tra vail sur la recristallisation et l'influence des impuretés sur la résistivit électrique de l'aluminium.

Nous avons dû pour nos recherches calculer les caractéristiques de divers éléments du dispositif afin d'améliorer sa précision et sa stabilité

Principe et intérêt des mesures de résistivités électriques aux très basses températures. — La loi de Matthiessen, assez bien suivie par les métaux bons conducteurs, exprime que les vibrations thermiques du réseau et les imperfections cristallines diffusent d'une manière indépendante les électrons de conduction.

La résistivité électrique ρ_T, à la température absolue T s'écrit alors selon cette loi :

$$\rho_T = \rho_\theta(T) + \rho_r$$

ρ_θ, la résistivité idéale, qui serait celle d'un réseau sans défaut, ne dépend

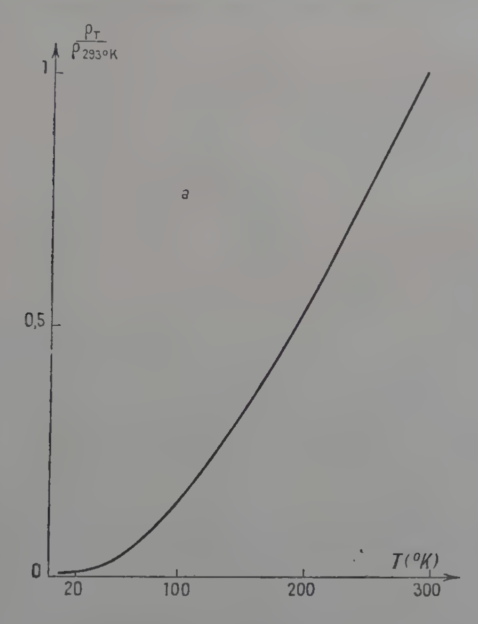


Fig. 2-1 *a*. — Résistivité électrique relative d'un aluminium contenant 200 p. p. m. d'impuretés.

que de la température et diminue avec elle ; ρ_r, la résistivité résiduelle indépendante de la température, est due uniquement aux imperfections.

La figure 2-1 *a* montre la variation de la résistivité électrique, en fonction de la température (2°4 K-300° K), d'un aluminium contenant 200 p. p. m. d'impuretés.

La figure 2-1 *b* permet de comparer entre 2°4 K et 80° K la résistivité de deux aluminiums de puretés différentes pour lesquels ρ varie dans les mêmes limites que dans notre étude. La loi de Matthiessen indique alors que la différence de résistivité des deux aluminiums ne doit pas dépendre de la température.

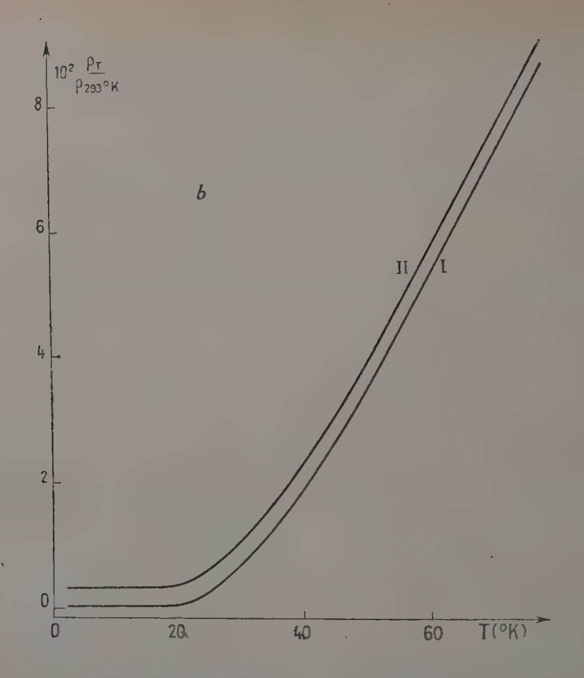


Fig. 2-1 *b*. — Résistivité électrique relative entre 2°4 K et 80° K.
I : Aluminium de zone fondue (10 p. p. m. d'impuretés).
II : Aluminium contenant 200 p. p. m. d'impuretés.

Notre procédé de mesure, peu précis dans ce cas, ne nous permet une vérification de cette loi qu'à 10 p. 100 près, ce qui nous suffira par la suite. Cet exemple nous montre de plus que de faibles concentrations de défauts donnent à la résistivité résiduelle, aux très basses tempé-

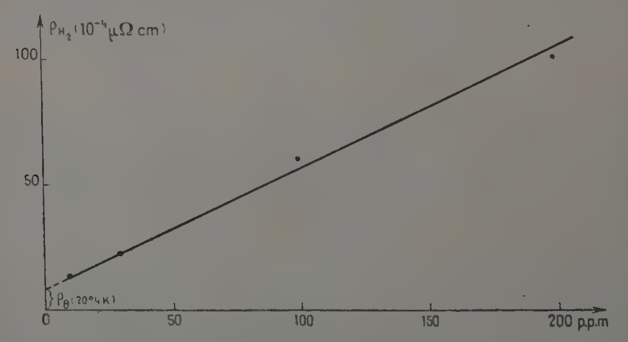


Fig. 2-2. — Influence des impuretés sur la résistivité électrique à 20°4 K de l'aluminium.

tures, une grande importance relative vis-à-vis de la résistivité éale.

La figure 2-2 où ρ_r est modifié par la présence d'impuretés donne ne idée des valeurs de ρ_θ et de ρ_r à 20°4 K (10).

L'étude de ρ_r est donc d'autant plus facile que la température est us basse. L'emploi de l'hélium liquide (4°2 sous 760 mm Hg) semblait diqué pour ces mesures. Mais nos expériences demandaient des déterinations fréquentes de résistivités, alternées avec des traitements à es températures plus élevées. Chaque mesure aurait entraîné une vaposation d'hélium liquide incompatible avec la nécessité de récupérer gaz coûteux et contingenté.

Nous avons donc utilisé l'hydrogène liquide (20°4 K sous 760 mm Hg) ont le prix n'impose pas la récupération (1).

D'autre part, l'expérience (10) et la théorie (40) indiquent que lors-u'elle est faible, la résistivité résiduelle est une fonction linéaire de la ncentration c des différentes imperfections :

$$\rho_r = \sum_i A_i . c_i.$$

Cette relation implique que les défauts agissent indépendamment s uns des autres et que leur répartition est homogène. Nous supporons qu'elle est encore vraie malgré les différences de concentrations cales que nous avons pu rencontrer et qu'elle nous permet d'atteindre s valeurs moyennes des concentrations des imperfections dans l'échanllon.

En résumé, nous admettrons que la résistivité électrique est donnée ar :

$$\rho_T = \rho_\theta(T) + \sum_i A_i . c_i$$

ı $\rho_\theta(T)$ est indépendant de la concentration en défauts du réseau. ous supposerons de plus, d'après la loi de Matthiessen, que les coeffients A_i sont constants en fonction de la température ; ceci n'interent d'ailleurs que dans les termes correctifs de notre méthode de esure.

(1) L'hydrogène liquide nous a été surtout fourni par le liquéfacteur du aboratoire Aimé-Cotton à Bellevue. Cet appareil a été construit par . R. Spöndlin que nous remercions pour son aide et l'intérêt amical qu'il a rté à ce travail. Nous remercions également MM. Berthelot et Prugnes du ommissariat à l'Énergie Atomique de nous avoir aussi procuré de l'hydrone liquide.

Etude de la méthode de mesure. — **Principe de la méthode.** - Comme nous allons le montrer, un procédé particulièrement commo pour suivre les variations de ρ_r consiste à rapporter la résistance éle trique d'un échantillon à 20°4 K à celle qu'il présente à une tempér ture plus élevée.

Nous avons choisi pour cette dernière température celle de l'ébull tion de l'azote (77°4 K sous 760 mm Hg) car elle est bien définie suffisamment basse pour que les phénomènes étudiés n'y évoluent p sensiblement.

Si R_T est la résistance de l'échantillon à la température T, nou avons, en supposant homogène la résistivité de l'échantillon :

$$\frac{R_{H_2}}{R_{N_2}} = \frac{\rho_{H_2}}{\rho_{N_2}} \frac{\int_0^L \left(\frac{dl}{S(l)}\right)_{H_2}}{\int_0^L \left(\frac{dl}{S(l)}\right)_{N_2}}$$

où $\int_0^L \left(\frac{dl}{S(l)}\right)$ est le facteur de forme de l'échantillon de longueur et de section $S(l)$.

$\alpha_{H_2}^{N_2}$ ($\simeq 20.10^{-6}$) étant le coefficient linéaire de dilatation thermiq de l'aluminium entre 20° et 80° K.

$$\frac{R_{H_2}}{R_{N_2}} = \frac{\rho_{H_2}}{\rho_{N_2}}[1 + \alpha_{H_2}^{N_2}(T_{N_2} - T_{H_2})] = \frac{\rho_{H_2}}{\rho_{N_2}}(1 + 1,2.10^{-3}).$$

Nous pouvons donc écrire à la précision de ces mesures (5.10⁻

$$\frac{R_{H_2}}{R_{N_2}} = \frac{\rho_{H_2}}{\rho_{N_2}} = P.$$

Nous étudierons plus loin la détermination expérimentale de rapport.

Si nous pouvions négliger à 77° K la résistivité résiduelle devant résistivité idéale, une variation $\Delta\rho_r$ de résistivité résiduelle sera directement proportionnelle à la variation ΔP correspondante :

$$\Delta\rho_r = \rho_\theta(N_2) . \Delta P$$

$\rho_\theta(N_2)$ ayant alors la même valeur pour tous les aluminiums. Mais $\frac{\rho}{\rho_\theta(}$ pouvant atteindre 5.10^{-2} nous devrons en général faire une correcti que nous examinerons au paragraphe suivant.

Un intérêt évident de ce procédé de mesure est d'éviter la conna sance du facteur de forme de l'échantillon. On peut ainsi faire des dét minations successives de résistivités sans que dans chaque expérien la partie mesurée de l'échantillon soit géométriquement identiq Ceci est très important lorsque des traitements nécessitent d'enle l'échantillon de l'appareil de mesure. De plus, ces traitements peuv

odifier le facteur de forme d'une manière très délicate à estimer. e serait le cas par exemple d'une déformation plastique non homogène, 'une dissolution ou d'une oxydation superficielle amenant la formation 'un isolant.

Notre méthode de mesure nous laisse donc une sécurité et une liberté rès grandes de manipulation.

Corrections et causes d'erreurs de la méthode de mesure. — Les cor- ections et les causes d'erreurs autres que celles introduites par la mesure lle-même $\left(\frac{dP}{P} \simeq 5.10^{-3}\right)$ ont deux origines : les variations des tem- ératures de référence et le fait que nous ne pouvons pas négliger ρ_r à la empérature de l'azote liquide.

Variation de la température d'ébullition de l'azote et de l'hydrogène quides avec la pression. — Pour des valeurs de la pression P autour de a pression atmosphérique :

$$\left(\frac{dT}{dP}\right)_{N_2} \simeq 12.10^{-3}\ ^{\circ}(\text{mm Hg})^{-1} \quad \text{et} \quad \left(\frac{dT}{dP}\right)_{H_2} \simeq 4.10^{-3}\ ^{\circ}(\text{mm Hg})^{-1}$$

n prenant $\frac{1}{\rho_\theta}\frac{d\rho_\theta}{dT} = 4.10^{-3}$ pour l'aluminium à 77° K et à 20° K ous avons :

$$\left[\frac{1}{\rho_\theta}\frac{d\rho_\theta}{dP}\right] = \begin{cases} 50.10^{-6}\ (\text{mm Hg})^{-1} \text{ à } 77^{\circ}\text{ K} \\ 4.10^{-6}\ (\text{mm Hg})^{-1} \text{ à } 20^{\circ}\text{ K.} \end{cases}$$

es corrections, que l'on pourrait d'ailleurs faire, sont inférieures à 10^{-3} our des variations très importantes de pression atmosphérique de o mm Hg. Nous les négligerons.

Température d'ébullition des mélanges d'azote et d'oxygène liquides. — 'azote liquide peut contenir de l'oxygène, soit du fait d'une distilla- ion incomplète de l'air liquide, soit par condensation de l'oxygène de air.

La présence d'oxygène modifie la température d'ébullition du mélange. our de faibles concentrations c d'oxygène (sous 760 mm Hg) :

$$\frac{dT}{dc} \simeq 0{,}05\ ^{\circ}(\text{p. } 100\ O_2)^{-1}$$

onc :

$$\left[\frac{1}{\rho_\theta}\frac{d\rho_\theta}{dc}\right] \simeq 2.10^{-4}\ (\text{p. } 100\ O_2)^{-1}.$$

condition de conserver les réservoirs d'azote liquide en légère sur- ression au moyen d'une soupape, la concentration en oxygène peut tre maintenue inférieure à 5 p. 100 ce qui permet de ne pas faire cette orrection délicate.

Les solubilités dans l'hydrogène liquide sont trop faibles pour qu l'on ait à en tenir compte.

Influence de ρ_r à la température de l'azote liquide. — Nous avons déj signalé qu'à la précision de nos mesures la résistivité résiduelle de aluminiums n'est pas négligeable devant la résistivité idéale à 77° K

Nous aurons dans notre travail à déterminer deux catégories de gran deurs reliées au nombre :

$$P = \frac{\rho_{H_2}}{\rho_{N_2}}$$

que nous mesurons.

La première interviendra quand nous voudrons apprécier l'influenc absolue d'une imperfection sur la résistivité ; la seconde quand nou voudrons relier la résistivité aux variations relatives de la concentra tion d'un défaut.

Dans l'expression de la résistivité, isolons l'influence Ac du défau étudié :

$$\rho_T = \rho_\theta(T) + Ac + \sum_i A_i . c_i = Ac + \rho'(T)$$

où $\rho'(T)$ est la partie de la résistivité qui ne dépend pas de l'imperfectio considérée.

Nous mesurons :

$$P = \frac{\rho'_{H_2} + Ac}{\rho'_{N_2} + Ac}$$

donc :

$$Ac = \frac{P - \frac{\rho'_{H_2}}{\rho'_{N_2}}}{(1 - P)} . \rho'_{N_2}.$$

Dans l'expression précédente $\frac{\rho'_{H_2}}{\rho'_{N_2}} = P'$ représente le rapport P d métal dans lequel le défaut que l'on étudie est éliminé, les autres étan conservés.

Finalement :

$$Ac = \frac{P - P'}{(1 - P)} \rho'_{N_2}.$$

Remarque. — L'erreur relative que l'on commet sur Ac est approxi mativement, P étant petit devant 1 :

$$\frac{d(Ac)}{Ac} = \frac{P + P'}{(P - P')} \delta$$

δ représente l'erreur relative constante $\frac{dP}{P}$ que l'on fait dans la mesur de P.

Pour une même concentration du défaut étudié, c'est-à-dire à $P - P$

constant, l'erreur $\frac{d(\mathrm{Ac})}{(\mathrm{Ac})}$ augmente comme $P + P'$ donc avec la concentration en impuretés et autres défauts du métal.

Ainsi avec un aluminium préparé par zone fondue, nos mesures sont de 3 à 7 fois plus précises (suivant les valeurs de $P - P'$) qu'avec un aluminium contenant 200 p. p. m. d'impuretés.

Influence absolue des imperfections sur la résistivité. — Nous voulons déterminer Ac en valeur absolue soit pour suivre la variation de la résistivité liée à un changement de concentration d'un défaut, soit pour obtenir, connaissant c, l'influence d'une imperfection sur la résistivité.

Il faut alors connaître P' et ρ'_{N_2}. P' s'obtient après avoir éliminé le défaut que l'on étudie. ρ'_{N_2} se détermine en mesurant par la même méthode, sur une série d'échantillons où l'on fait varier ρ_r par des

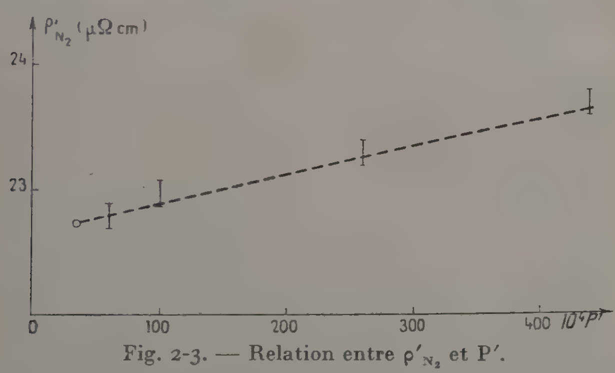


Fig. 2-3. — Relation entre ρ'_{N_2} et P'.

I : Valeurs expérimentales.

- - - : Droite $\rho'_{N_2} = \rho_\theta(N2)\ (1 + P' - P_\theta)$ calculée à partir de $\rho_\theta(N_2)$ extrapolé des valeurs expérimentales de ρ'_{N_2} pour $P' = P_\theta$ (fig. 2-2).

impuretés, le rapport $\frac{\rho'_{N_2}}{\rho'_{293^\circ\,K}}$. $\rho'_{293^\circ\,K}$ est obtenu en appliquant la loi de Matthiessen à partir de :

$$\rho_\theta(293^\circ\,K) = 2{,}653\,.\mu\Omega\ \mathrm{cm}.$$

Cette valeur est déduite des résultats de Taylor (44) qui donne pour résistivité d'un aluminium pur à 99,996 p. 100 :

$$\rho(293^\circ\,K) = 2{,}6548\mu\Omega\ \mathrm{cm}$$

et de ceux de Caron sur la résistivité résiduelle des impuretés (fig. 2-2)

Nous avons porté sur la figure 2-3 :

$$\rho'_{N_2} = \left(\frac{\rho'_{N_2}}{\rho'_{293^\circ\,K}}\right)_{\text{mesuré}} . \rho'_{293^\circ\,K}$$

pour plusieurs valeurs de P'.

La loi de Matthiessen donne (pour P′ petit) :

$$\rho'_{N_2} = \rho_\theta(N_2)\frac{1 - P_\theta}{1 - P'} \simeq \rho_\theta(N_2)[1 + P' - P_\theta]$$

avec :

$$P_\theta = \frac{\rho_\theta(H_2)}{\rho_\theta(N_2)} .$$

La vérification de cette relation linéaire est satisfaisante (fig. 2-3).

Variation relative de la concentration d'une imperfection. — Pour suivre l'élimination d'un défaut nous rapporterons sa concentration à un moment donné à celle c_0 qu'il avait au moment de la première mesure. Nous utiliserons les notations qui nous serviront dans nos études cinétiques.

Soient c_0, c_t, c_∞ et P_0, P_t, P_∞ les concentrations de l'imperfection et les nombres P au temps $t = 0$, t, et $t \to \infty$. Pour des temps très longs le défaut est complètement éliminé : $c_\infty = 0$.

Nous avons :

$$\frac{c_t}{c_0} = \frac{P_t - P_\infty}{P_0 - P_\infty}\,\frac{(1 - P_0)}{(1 - P_t)} .$$

Posons :

$$P - P_\infty = \Delta P_t \qquad \text{et} \qquad P_0 - P_\infty = \Delta P_0.$$

Comme P_0 sera toujours inférieur à 0,05 dans nos expériences nous pouvons écrire :

$$\frac{c_t}{c_0} = \frac{\Delta P_t}{\Delta P_0}[1 - (P_0 - P_t)].$$

Le terme correctif $P_0 - P_t$, nul au début de l'élimination du défaut augmente avec le temps pour atteindre au maximum dans notre travail la valeur $\Delta P_0 = 0{,}02$.

Cette correction interviendra dans nos expériences les plus précises.

Nous remarquerons enfin que, si les défauts s'éliminent en donnant d'autres imperfections dont l'influence sur la résistivité est proportionnelle à la concentration des défauts éliminés, les relations précédentes restent valables.

Appareil de mesure des résistivités électriques. — Introduction. — Nous avons à mesurer :

$$P = \frac{R_{H_2}}{R_{N_2}} = \frac{V_{H_2}}{V_{N_2}} \cdot \frac{I_{N_2}}{I_{H_2}} .$$

Où V et I sont la chute de potentiel dans l'échantillon et l'intensité qui y circule.

La résistance électrique des fils que nous mesurons est très faible malgré leur longueur (150 mm) et leur faible diamètre (0,43 mm) :

$$R_{N_2} \simeq 2{,}3 \cdot 10^{-3}\,\Omega \qquad \text{et} \qquad 1{,}2 \cdot 10^{-5}\,\Omega < R_{H_2} < 10^{-4}\,\Omega$$

suivant la pureté.

Des intensités assez fortes, que nous avons limitées à 0,5 A, pour des juestions de précision et de sécurité, conduisent à des différences de ›otentiel de l'ordre de 3 à 6 µV.

La mesure des différences de potentiel est donc délicate alors que elle des intensités ne présente pas le difficulté.

Nous avons opéré à :

$$\frac{V_{H_2}}{V_{N_2}} \simeq 1$$

eci pour éviter les défauts de inéarité de l'appareil le plus senible.

Les intensités I_{N_2} et I_{H_2} sont ues sur un milliampèremètre de récision, à plusieurs sensibilités 3, 10, 30, 100, 300, 1 000 mA). 'our obtenir $\frac{V_{H_2}}{V_{N_2}}$ nous avons emloyé un amplificateur galvanonétrique à contre-réaction. Un ppareil de ce type s'inspirant de elui utilisé par MacDonald (30) vait déjà été réalisé par Caron onseillé par Spöndlin (10).

La figure 2-4 montre le schéma e l'appareil.

Le circuit d'alimentation (1) de échantillon E comprend une batterie d'accumulateurs (6 V), une ésistance variable à décades (0,1 10^5 Ω) pour régler l'intensité I. Ce circuit contient le milliampèrenètre mA pour la mesure des intensités, une clé qui court-circuite ensemble (2) et (3) et un inverseur.

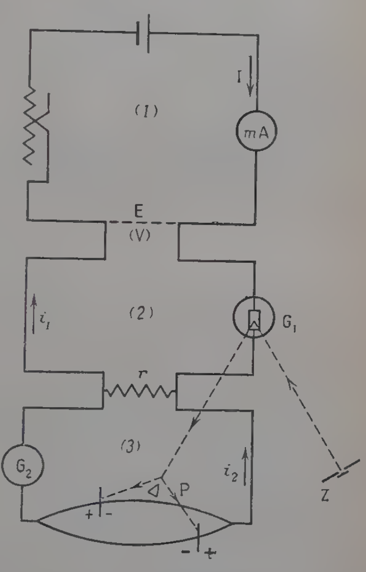


Fig. 2-4. — Schéma électrique de l'appareil de mesure des résistivités aux très basses températures.

Les circuits (2) et (3) constituent l'appareil de mesure des différences e potentiel. Le circuit (2) comprend un galvanomètre G_1 dont la déviaon permet une amplification du courant i_1 qui le traverse. Cette amplication est réalisée par un système optique que nous décrirons au aragraphe suivant et par deux cellules photoélectriques au sélénium, ecevant chacune à l'équilibre, la moitié du flux lumineux réfléchi par miroir du galvanomètre G_1.

Le circuit (3) comprend les cellules photoélectriques montées en pposition et un galvanomètre G_2 dont la déviation permet de mesurer V. $_2$ est shunté pour que son mouvement périodique soit très amorti.

La résistance *r* couple les circuits (2) et (3) et assure la contre-réactio de l'ensemble.

Nous étudierons plus loin la sensibilité et la stabilité du montag

Système d'amplification. — Il comprend (fig. 2-5) une lampe à a de zirconium Z (LMT AC — 100 watts) dont la cathode donne un pet disque de 2 mm de diamètre d'une brillance très homogène. Une lentil convergente L_1 de 10 dioptries située à 10 cm environ de cette source donne une image de 2 cm de diamètre sur le miroir M du galvanomètre (placé à 100 cm de L_1.

Une fente F verticale (1 × 4 cm), réglable latéralement et une cu à faces parallèles contenant une solution de SO_4Cu (3 g Cu pour 1 00

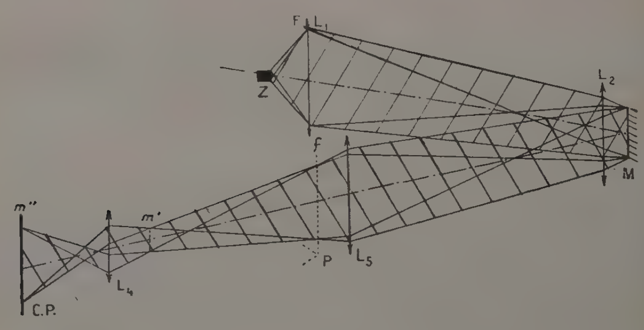


Fig. 2-5. — Schéma du montage optique de l'appareil.

pour protéger les cellules photoélectriques des rayons infrarouges so disposées devant L_1.

La bonnette L_2 du galvanomètre G_2 (1 dioptrie) forme l'image *f* la fente F sur l'arête du prisme aluminisé P qui la divise en deux parti égales quand aucun courant ne circule dans G_1. Le prisme est à 100 c environ devant G_1. Une lentille convergente L_3 (3 dioptries) situ devant le prisme P donne sur chaque moitié du faisceau une image *(m* du miroir de G_1. Ces images de quelques millimètres de dimensions so reprises par des lentilles L_4 très convergentes (25 dioptries) qui en fo ment une image *m''*, avec une grande latitude de grandissement, s chaque cellule photoélectrique C. P. (LMT 45 mm de diamètre). I système optique est placé dans un coffre qui le protège de la lumiè extérieure.

L'intérêt de ce montage optique est de former sur chaque cellu photoélectrique l'image du miroir M de G_2. Les dimensions de cet image varient très peu pour les faibles rotations de M. Dans ces cond tions, seul l'éclairement de l'image peut varier et la partie de la cellu photoélectrique éclairée est toujours la même. On évite ainsi les inco

vénients de variation de pouvoir photoélectrique des cellules d'un endroit à l'autre.

La résistance électrique du circuit étant en général faible devant celle des cellules, leur réponse est à peu près linéaire pour les variations d'éclairement qui interviennent.

Le courant i_2 débité sera alors proportionnel à la différence des flux lumineux reçus par les cellules, donc à la rotation β du miroir de G_1.

$$i_2 = p\beta = \frac{p\beta}{i_1} \cdot i_1 = p\sigma_1 i_1 = \mathrm{M}i_1$$

σ_1 étant la sensibilité du galvanomètre G_1 de résistance interne g_1, M se détermine approximativement en mesurant les déviations de G_1 pour une même différence de potentiel V dans le montage normal (β_I) et lorsque le circuit (3) est débranché (β_II), on obtient :

$$\mathrm{M} = \frac{\beta_\mathrm{II} - \beta_\mathrm{I}}{\beta_\mathrm{I}} \cdot \frac{(g_1 + r)}{r} \simeq 4\,500$$

et finalement avec $\sigma_1 = 12 \cdot 10^5$ radians (I cgs μ)$^{-1}$

$$p \simeq 4 \cdot 10^{-3} \text{ I cgs } \mu \text{ (radian)}^{-1}.$$

Le pouvoir amplificateur p varie comme le flux lumineux par unité de largeur de l'image de la fente F sur le prisme P ; il est indépendant de la sensibilité du galvanomètre G_1.

Pour obtenir p grand il faut donc une source intense placée près de la fente F et un miroir du galvanomètre G_1 qui limite le moins possible le faisceau lumineux ; p augmente aussi avec la hauteur de la fente F, mais non avec sa largeur.

Sensibilité et stabilité de l'appareil. — Nous connaîtrons la sensibilité du montage en faisant son étude statique et ses conditions de stabilité à l'aide de l'étude dynamique.

Sensibilité. — La loi de Kirchhoff appliquée au circuit (2) donne :

$$\mathrm{V} = (r + g_1)i_1 + ri_2$$

avec :

$$i_2 = \mathrm{M}i_1$$

on obtient :

$$\mathrm{V} = \left[\frac{r + g_1}{\mathrm{M}} + r\right] i_2$$

g_1 et r valant au maximum quelques dizaines d'ohms, nous pouvons négliger $r + g_1$ devant Mr, ce qui conduit au résultat très simple :

$$i_2 = \frac{\mathrm{V}}{r}.$$

Dans ces conditions, la sensibilité en volts de l'appareil dépend donc d la sensibilité du galvanomètre G_2 et de r, et non du pouvoir amplifica teur et des caractéristiques de G_1. La sensibilité du montage augment quand r diminue mais sa stabilité diminue alors. La résistance d'entré de l'ensemble, Mr, est très grande. Nous avons choisi pour G_2, un gal vanomètre Kipp (Zernike A 16) dont la sensibilité moyenne est d 10^{-9} A/mm à 1 m. Pour $r = 1$ ohm, ce qui assure une stabilité encor assez bonne, la sensibilité est donc de 10^{-9} V (mm)$^{-1}$ à 1 m.

Cet appareil possède donc à la fois une très grande sensibilité et l possibilité de la faire varier facilement dans un large domaine en modi fiant la valeur de r.

Dynamique du mouvement et stabilité de l'appareil. — Les principale causes d'instabilité sont au nombre de trois : la variation du pouvoi amplificateur par suite de l'instabilité de l'alimentation de la lampe à ar de zirconium, les chocs et les oscillations lentes du support de l'appare et finalement la possibilité d'oscillations entretenues venant des capa cités (quelques 10^{-1} μF) des cellules photoélectriques.

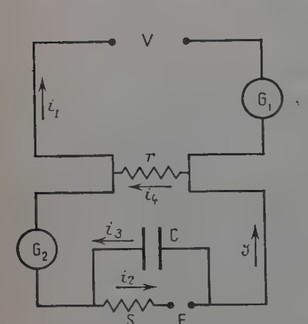


Fig. 2-6. — Circuits équivalents de l'appareil de mesure des différences de potentiel.

La variation de M entraîne d'après le relations de l'étude statique une variatio relative de i_2 :

$$\frac{di_2}{i_2} = \frac{dM}{M} \frac{r + g_1}{Mr}$$

qui sera en général très faible pour g_1 et de quelques dizaines d'ohms. Il faudrai donc pouvoir choisir g_1 petit et M grand.

L'étude de l'équation du mouvement d galvanomètre G_1 renseigne sur l'influenc des deux autres causes d'instabilité.

Nous avons pris pour circuit équivalen du montage, celui donné par le schéma (2.6) E représente la force électromotrice (pro portionnelle à β), S la résistance et C l capacité du système formé par les deux cel lules.

En négligeant l'influence du galvanomètre G_2, on obtient, après sim plification, pour le mouvement oscillatoire du galvanomètre G_1 :

$$I_1 \frac{d^2\beta}{dt^2} + \left(\frac{\Phi_1^2}{r + g_1} - \frac{\Phi_1 C p g_1 r^2}{(r + g_1)^2}\right) \frac{d\beta}{dt} + \frac{\Phi_1 p r}{g_1 + r} = 0$$

I_1 et Φ_1 sont le moment d'inertie et le flux magnétique de G_1.

Le système entre en oscillations entretenues, ce qu'il faut absolumen éviter pour :

$$\Phi_1(r + g_1) - p g_1 C r^2 \leqslant 0.$$

Cette inégalité détermine une valeur de r à ne pas dépasser.

La période du galvanomètre G_1 :

$$T = 2\pi\sqrt{\frac{I_1(r + g_1)}{p\Phi_1 r}}$$

st de l'ordre de 0,3 sec. Elle est toujours petite devant celle de G_2 environ 3 sec).

On peut, d'autre part, montrer que la stabilité aux chocs et aux oscilla- ions du support augmente avec r, p et Φ_1 ; elle augmente aussi quand g_1 diminue.

En conclusion : le galvanomètre G_2 détermine avec la résistance de ouplage r, la sensibilité du montage $i_2 = \frac{V}{r}$; G_2 doit être sensible et voir une période courte pour diminuer le temps de mesure. Sa résis- ance interne doit être faible pour ne pas trop réduire la résistance ritique r d'entretien des oscillations.

Le galvanomètre G_1 commande la stabilité de l'ensemble. Son flux nagnétique doit être grand et sa résistance interne faible. Son miroir loit être très stable mécaniquement et cela même aux dépens d'un couple le rappel et d'un moment d'inertie élevés. De plus, le miroir de G_2 ne loit pas trop limiter le faisceau lumineux.

Le flux lumineux doit être aussi intense que possible (p grand) à ondition que le système ne rentre pas en résonance.

Précision et conduite des mesures. — Nous avons fait chaque déter- nination du rapport P pour trois valeurs différentes de V, corres- oondant à des déviations de 100 mm, 150 mm et 200 mm du alvanomètre G_2, nous avons pris la moyenne pondérée (2, 3, 4) des rois résultats de mesures.

L'erreur relative sur P, légèrement supérieure à 0,5 p. 100 est en ccord avec celle que l'on peut calculer à partir des incertitudes de lec- ures.

Les fils sont placés sur un support en aluminium pour éviter les diffé- ences de dilatation thermique entre le fil et le support. Les bornes de ontact sont fixées sur des plaquettes de Téflon ce qui permet de porter 'ensemble à des températures de l'ordre de 100° C.

Les fils, de 20 cm de longueur et de 0,43 mm de diamètre sont obtenus oar tréfilage (de 0,93 mm à 0,43 mm) d'ébauches dont la section a déjà té diminuée d'un facteur 3 dans un laminoir à gorges. Ainsi les fils orésentent une texture de tréfilage [111] très accentuée (fig. 4-2-I) ; après ecuit à température élevée la texture de recristallisation [001] est moins orononcée (fig. 4-2 III). Les fils sont donc constitués d'empilements de etits cristaux ayant une direction [001] à ± 15° de l'axe du fil (fig. 4-1).

CHAPITRE III

Cinétique de l'élimination des lacunes.

Introduction. — Nous avons montré au chapitre premier que l
lacunes maintenues en sursaturation à la température ordinaire p
une trempe à l'air s'éliminent entièrement, aux erreurs d'expérien
près, avec une vitesse qui augmente très sensiblement avec la densi
de dislocations du métal.

Les lacunes en sursaturation sont donc captées par les dislocatio
jusqu'à ce que la concentration d'équilibre thermique à la températu
ambiante soit atteinte. Cette concentration de l'ordre de 10^{-10} est
moins 10^3 fois plus petite que celle que nous pouvons déceler expé
mentalement : nous la négligerons.

Suivant la valeur de l'énergie d'interaction lacune-dislocation,
diffusion des lacunes sera influencée par l'attraction des dislocations
une distance plus ou moins grande.

Nous avons essayé dans ce chapitre d'expliquer nos résultats exp
rimentaux par des hypothèses simples sur le mouvement des lacunes da
le réseau.

Nous négligerons d'abord la présence des joints de grains et de
surface de l'échantillon qui peuvent, ainsi que les dislocations, absorb
des lacunes ; nous justifierons ensuite cette approximation.

Pour des énergies d'interaction lacune-dislocation faibles nous po
vions supposer que les lacunes diffusent au hasard dans le réseau
qu'elles sont éliminées rapidement quand elles rencontrent de pet
tubes fictifs qui entourent les dislocations. Nous avons résolu l'équati
générale de la diffusion en coordonnées cylindriques, en admettant q
toutes les dislocations sont identiques, linéaires, parallèles et réguliè
ment réparties dans le cristal. Si la vitesse d'élimination est proportio
nelle à la concentration des lacunes près des cylindres de capture
entourent les dislocations, nous avons trouvé, avec une très bon
approximation, que la concentration des lacunes doit diminuer exp
nentiellement avec le temps. On peut retrouver plus intuitivement
résultat en supposant que les lacunes s'éliminent avec une probabil
constante dans le temps, quand elles rencontrent les tubes de captu

Nos expériences, nous le verrons, ne nous ont pas donné la conf
mation de cette hypothèse.

Nous avons alors supposé que les lacunes étaient soumises dans to
le volume du métal à l'attraction des dislocations, ce qui nous a perm
d'expliquer convenablement l'ensemble de nos résultats.

Il était très important pour cette étude de cinétique de connaît

e moment où commence l'élimination des lacunes. Ceci ne nous a pas semblé possible dans le cas des lacunes conservées par trempe à l'air car une élimination importante et variable d'une expérience à l'autre se produit déjà pendant le refroidissement. Des trempes à l'eau, plus rapides, introduisent des phénomènes supplémentaires et des déformations qui en accélérant beaucoup la restauration empêchent une étude précise (chap. V).

Dans le cas des lacunes formées pendant une déformation plastique, le début de l'élimination est bien déterminé mais la concentration des lacunes est alors faible, ce qui rend les expériences délicates.

Aussi avons-nous opéré de la manière suivante. Après une trempe à l'air qui permet d'avoir une grande concentration de lacunes, nous déformons légèrement par traction l'éprouvette à la température ordinaire. Nous considérons alors que le début de l'élimination coïncide avec la fin de la déformation plastique (48).

Avec ces conditions opératoires nos résultats ont été très reproductibles et nous ont permis de comprendre les phénomènes un peu particuliers que nous avons rencontrés dans les cinétiques d'élimination des lacunes après trempe à l'air sans déformation, ou bien après déformation plastique seule.

Élimination des lacunes après trempe à l'air et déformation plastique. — Faits expérimentaux. — Nous avons surtout fait cette étude sur un aluminium contenant 30 p. p. m. d'impuretés (99,997 p. 100). Nous n'avons pas choisi un aluminium plus pur pour limiter, pendant l'élimination des lacunes, le réarrangement des dislocations produites par la déformation plastique.

Les fils une fois trempés à l'air étaient fixés par une seule extrémité aux bornes inférieures du support de l'appareil de mesure de résistivité électrique ; nous les déformions ensuite par traction de l'extrémité libre et nous les plongions, quelques dixièmes de seconde après la fin de l'allongement, dans un Dewar contenant de l'azote liquide. Les bornes de mesures supérieures étaient serrées en les maintenant juste au-dessus du niveau de l'azote liquide. La première mesure de résistivité électrique était faite immédiatement après. L'erreur sur l'origine des temps, certainement inférieure à une seconde, a alors une influence négligeable.

Les courbes 3-1 I et II montrent la variation relative $\frac{c}{c_0}$ des concentrations des lacunes au temps t et au temps $t = 0$ pour des fils allongés de 9 p. 100 et 3,5 p. 100 respectivement.

Nous avons considéré que l'élimination des lacunes est complètement terminée après 24 heures. Ces expériences ont été faites à la température de 17° ± 0°2 C.

La vitesse d'élimination des lacunes augmente avec l'écrouissage.

Nous avons essayé de représenter ces courbes par une équation de l
forme :

$$c = c_0 \exp\left[-\mathrm{A}(t)^m\right] \qquad \mathrm{A} = \text{constante}$$

Fig. 3-1. — Variation de $\frac{c}{c_0}$ en fonction du temps à 17° C.

I : Après trempe à l'air et 9 p. 100 d'allongement.
II : Après trempe à l'air et 3,5 p. 100 d'allongement.
III : Après trempe à l'air, sans allongement.

Les logarithmes permettent de transformer l'équation précédente en

$$\log_{10}\left(-\log_{10}\frac{c}{c_0}\right) = \log_{10}\log_{10} e + \log_{10} \mathrm{A} + m \log_{10} t$$

e = base des logarithmes népériens.

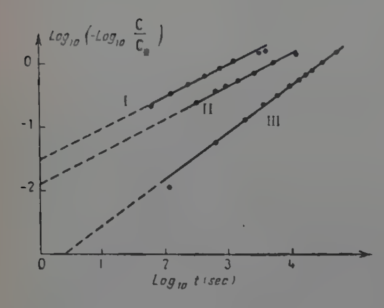


Fig. 3-2.

Représentation logarithmique des courbes de la figure 3-1.

$\log_{10} - \left(\log_{10}\frac{c}{c_0}\right)$ varie alors linéairement en fonction de $\log_{10} t$. L
pente de la droite est le coefficient m.

Les figures 3-2 I et II montrent ce que deviennent les courbes 3-I
et II avec ce système de représentation.

L'alignement des points expérimentaux est très satisfaisant sauf pour

$$\frac{c}{c_0} < 0{,}1, \quad \left(\log_{10}\left(-\log_{10}\frac{c}{c_0}\right) > 0\right).$$

Les points expérimentaux sont alors systématiquement, dans toutes nos expériences, légèrement en dessous de la droite extrapolée. Nous interpréterons plus loin ce résultat au paragraphe par une restauration des dislocations.

Nous voyons de plus que le coefficient m, dans ces conditions est très voisin de 0,5 (0,49 à 0,54 pour 9 expériences).

Interprétation des résultats. — Nous avons envisagé pour expliquer les résultats précédents une théorie analogue à celle faite par Cottrell et Bilby (15) pour le déplacement des atomes de carbone vers les dislocations dans le fer α.

En négligeant l'effet de taille des lacunes, nous avons vu que l'énergie d'interaction des lacunes et des dislocations décroît comme le carré des contraintes exercées par les dislocations donc comme $\frac{1}{r^2}$, r étant la distance de la lacune à la dislocation, cette énergie d'interaction W exerce donc sur la lacune une force :

$$F = -\text{grad } W$$

qui l'attire vers la dislocation, avec une vitesse :

$$v = \frac{D_L F}{kT}$$

on arrive à cette formule en remarquant que la force F augmente la probabilité d'un saut de la lacune dans sa direction au détriment de la probabilité dans la direction opposée. F diminue ou augmente, suivant la direction du saut, de $\frac{Fb}{2}$ l'énergie thermique nécessaire pour que la lacune franchisse la barrière d'énergie située à $\frac{b}{2}$ de la position initiale.

Le nombre de sauts par seconde dans la direction de la force sera, au terme d'entropie près :

$$\frac{1}{6} \nu_L \exp\left(-\frac{U_{DL} - \frac{Fb}{2}}{kT}\right)$$

et dans la direction opposée :

$$\frac{1}{6} \nu_L \exp\left(-\frac{U_{DL} + \frac{Fb}{2}}{kT}\right).$$

La lacune prendra donc une vitesse v,

$$b \cdot \frac{1}{6} \nu_L \exp\left(-\frac{U_{DL}}{kT}\right) . 2 \sinh . \frac{Fb}{2kT} \simeq \frac{D_L F}{kT} \quad \text{pour } \frac{Fb}{2kT} \text{ petit.}$$

Pour une diffusion pure, la vitesse v serait nulle.

Nous suivrons maintenant le calcul simple proposé par Coulomb et

Friedel (16) qui donne une très bonne approximation dans le cas du mouvement des atomes de carbone dans le fer α.

En négligeant les variations angulaires des contraintes des dislocations on peut écrire :

$$W = W_M \left(\frac{b}{r}\right)^2$$

ou W_M, énergie libre de liaison, est l'énergie d'interaction lorsque la lacune est au voisinage immédiat de la dislocation.

Les lacunes se dirigent donc vers les dislocations avec une vitesse moyenne (14) de l'ordre de :

$$v = \frac{2D_L \mid W_M \mid b^2}{kTr^3}$$

au temps t les lacunes situées à une distance inférieure ou égale à

$$r = vt = \frac{2D_L \mid W_M \mid b^2}{kTr^3} . t, \qquad \text{soit} \qquad r^4 = \frac{2D_L \mid W_M \mid b^2 t}{kT}$$

seront arrivées au centre de la dislocation.

Si n_0 est le nombre initial de lacunes par centimètre cube supposées réparties d'une manière homogène, il y aura :

$$n = n_0 \pi r^2 = n_0 \pi \left(\frac{2D_L \mid W_M \mid b^2 t}{kT}\right)^{0,5}$$

lacunes éliminées par unité de longueur de dislocation au temps t. Si ρ_D est la densité de dislocations du métal et c et c_0 les concentrations de lacunes au temps t et $t = 0$, nous avons :

$$c = c_0 \left[1 - \pi \rho_D \left(\frac{2D_L \mid W_M \mid b^2 t}{kT}\right)^{0,5}\right].$$

Le calcul précédent ne tient pas compte de la diffusion qui tend à s'opposer à l'augmentation de la concentration des lacunes près des dislocations et à l'épuisement des lacunes à partir des limites des zones d'influence de chaque dislocation ; en effet, les lacunes se dirigeant vers la dislocation la plus proche laisseraient derrière elle un cristal exempt de lacunes.

Pour remédier à ces insuffisances nous modifierons la formule précédente comme l'avait déjà fait Harper dans son étude du vieillissement du fer α par frottement interne (14) et (23). Cette modification revient à écrire que la vitesse de l'élimination des lacunes n'est plus proportionnelle à n_0 mais au nombre moyen n de lacunes par centimètre cube au temps t :

$$\frac{dn}{dt} = -n . \frac{1}{2} \left(\frac{2D_L \mid W_M \mid b^2}{kTt}\right)^{0,5}$$

ce qui donne :

$$c = c_0 \exp \left[-\pi \rho_D \left(\frac{2D_L \mid W_M \mid b^2 t}{kT}\right)^{0,5}\right].$$

Cette relation, difficile à justifier quantitativement, respecte les conditions requises pour $t = 0$ et $t \to \infty$.

Pour $t = 0$, on retrouve en effet la formule qui ne tient pas compte de la diffusion et pour $t \to \infty$ la valeur asymptotique $c \to 0$ que l'on observe expérimentalement. Nous expliquons donc ainsi convenablement nos résultats.

On montre facilement que la formule précédente n'implique pas une concentration de lacunes homogène dans tout l'échantillon mais des dislocations régulièrement réparties.

Nous pouvons évaluer D_L et W_M ce qui détermine ρ_D; la connaissance de ρ_D est déjà intéressante en soi, mais elle nous permet de plus si ρ_D a une valeur vraisemblable, de confirmer les hypothèses que nous faisons.

Nous avons obtenu D_L en étudiant l'influence de la température sur la vitesse d'élimination.

En rapprochant les résultats rappelés au chapitre Ier nous obtenons pour W_M dans le cas de la dilatation d'une dislocation coin :

$$W_M \simeq \frac{1}{4\pi^2} \frac{(1+\nu)^2}{(1-\nu)^2} \mu b^3$$

$b^3 \simeq$ volume d'une lacune avec $\nu = 1/3$:

$$W_M \simeq -\frac{1}{\pi^2} \mu b^3.$$

D'autre part, on peut admettre que la lacune relaxe localement l'énergie de la dislocation (16). On a alors sensiblement pour une dislocation de forme quelconque :

$$W_M \simeq -\frac{1}{10} \mu b^3 = -0{,}39 \text{ eV}$$

pour l'aluminium avec :

$$\mu = 2{,}7 . 10^{11} \text{ dynes (cm)}^{-2}$$

et :

$$b = 2{,}86 . 10^{-8} \text{ cm}.$$

Nous garderons cette valeur du même ordre que celle donnée par la dilatation de la dislocation coin.

Nous avons donc :

$$c = c_0 \exp \left[-\pi\rho_D \left(\frac{D_L \mu b^5 t}{5kT} \right)^{0,5} \right].$$

Détermination de l'énergie de diffusion des lacunes dans l'aluminium. — La formule précédente dépend de la température par T, b et $D_L \simeq \exp\left(-\frac{U_{DL}}{kT}\right)$; μ diminue avec la température alors que b augmente. Les variations relatives de μ et b par degré se compensent à 10^{-3} près, nous les négligerons.

Le moyen le plus précis pour obtenir D_L aurait consisté à suiv complètement l'élimination des lacunes à différentes températures s des échantillons identiques déformés de la même manière. Nous n'avo pas pu avoir des expériences suffisamment reproductibles à une temp rature donnée, pour appliquer cette méthode.

Ceci vient sans doute de la difficulté d'allonger d'une manière ide tique plusieurs échantillons.

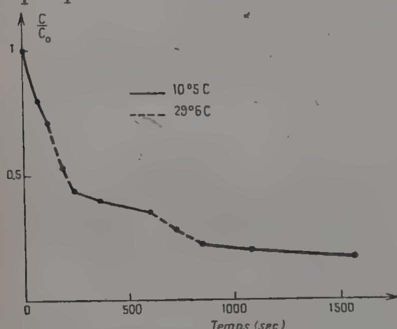


Fig. 3-3. — Influence d'un changement de température sur l'élimination des lacunes (aluminium de zone fondue allongé de 3 p. 100).

Nous avons donc suivi ch que élimination des lacunes deux températures T_1 et ($T_2 > T_1$) en changeant de ten pérature d'évolution chaq fois que les portions de courb monothermes étaient suffisa ment précisées (fig. 3-3). Il rapport des pentes à chaq discontinuité de la courbe e égal au rapport des vitess d'élimination aux températur T_1 et T_2.

La détermination de la pen des tangentes n'est pas tr précise. Aussi avons-nous che ché, par une affinité de l'ax des ordonnées portant sur les parties de courbes faites à T_2, à obten une courbe continue qui vérifie l'équation :

$$c = c_0 \exp\left[- A(t)^{0,5}\right].$$

En pratique nous avons construit un faisceau de courbes donné par la formule précédente, pour plusieurs valeurs de A ; nous avo alors ajusté le coefficient d'affinité pour intercaler la courbe expér mentale entre deux courbes du faisceau.

Le coefficient d'affinité est alors égal au rapport $\frac{v_2}{v_1}$ des vitesses au températures T_2 et T_1.

Nous avons fait par cette méthode cinq déterminations en faisa varier l'écrouissage (2 à 5 p. 100 d'allongement), et la pureté des al miniums (10 et 30 p. p. m. d'impuretés). Dans ces expériences T_1 éta compris entre 10° C et 20° C et la différence $T_2 - T_1$ entre 20° C et 50° Les températures T_1 et T_2 étaient maintenues constantes à $\pm$ 0°2 pr en plongeant l'échantillon et son support dans des vases Dewar cont nant de l'eau à des températures appropriées.

L'équation de la cinétique de l'élimination donne alors :

$$U_{DL} = \frac{k}{0,434} \cdot \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \cdot \log_{10} \frac{v_2 T_2}{v_1 T_1}.$$

Nous avons obtenu :

$$U_{DL} = 0{,}58 \pm 0{,}05 \text{ eV}.$$

On peut négliger l'erreur sur les températures T_1 et T_2 devant celle sur $\frac{\nu_2}{\nu_1}$. Nous avons :

$$\frac{dU_{DL}}{U_{DL}} \simeq 0{,}434 \frac{d\left(\frac{\nu_2}{\nu_1}\right)}{\frac{\nu_2}{\nu_1}\log_{10}\frac{\nu_2}{\nu_1}}.$$

Le rapport $\frac{\nu_2}{\nu_1}$ qui, suivant les expériences était compris entre 4 et 30, est déterminé à 10 p. 100 près environ, ce qui explique l'incertitude sur la valeur de U_{DL}.

Nous remarquerons que le fait de trouver pendant toute une élimination le même coefficient d'affinité montre à peu près certainement que le phénomène étudié est unique.

Dans le cas contraire, l'interprétation théorique que nous avons donnée de la cinétique de l'élimination des lacunes aurait été sûrement fausse.

Nous terminerons en signalant dès maintenant que nous avons fait quatre déterminations d'énergie d'activation sur des fils trempés à l'air, mais non déformés. Ces mesures sont moins précises que les précédentes car nous n'avons pu nous appuyer sur une équation cinétique pour déterminer le rapport des vitesses aux températures T_1 et T_2.

Nous avons néanmoins obtenu une énergie d'activation comprise entre 0,52 et 0,61 eV, donc du même ordre de grandeur que précédemment.

Densité de dislocations dans l'aluminium 99,997 p. 100 écroui. — Nous pouvons maintenant évaluer la densité ρ_D de dislocations dans un fil d'aluminium pur à 99,997 p. 100 écroui par allongement.

L'ordonnée à l'origine, h, des droites $\log_{10}\left(-\log_{10}\frac{c}{c_0}\right)$ en fonction de $\log_{10} t$ est liée à la densité de dislocations par la relation :

$$\log_{10}\rho_D = h - \log_{10}\log_{10} e - \log_{10}\pi - \frac{1}{2}\log_{10}\frac{D_L \mu b^5}{5kT}$$

avec :

$$D_L \simeq 10^{-10} \text{ cm}^2 (\text{sec})^{-1} \text{ à } 17^\circ \text{ C} \qquad b = 2{,}86.10^{-8} \text{ cm}$$

$$\mu = 2{,}7.10^{11} \text{ dynes (cm)}^{-2} \qquad \text{et} \qquad k = 1{,}38.10^{-16} \text{ erg (deg)}^{-1}.$$

Nous avons obtenu sensiblement une relation linéaire entre ρ_D et l'allongement ε (fig. 3-4).

$\rho_D = 16.10^{10}\,\varepsilon$ pour un aluminium contenant 30 p. p. m. d'impuretés.

La proportionnalité de ρ_D à ε semble confirmée par le fait que l'aug-

mentation de résistivité électrique due aux dislocations varie auss linéairement avec ε (chap. IV).

La densité de dislocations donnée par cette formule est vraisemblable

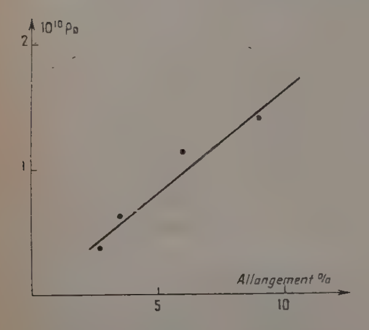


Fig. 3-4. — Densité des dislocations introduites par allongement (aluminium à 99,997 p. 100).

Elimination des lacunes après trempe à l'air sans déformation. — Cinétique de l'élimination. — Nous sortions alors nos échantillons le plus rapidement possible du four à l'aide d'une pince, puis après trois secondes, durée suffisante pour que les fils soient à une température inférieure à 100° C, nous les plongions dans l'azote liquide.

Nous avons essayé de représenter les courbes expérimentales d'élimination des lacunes dans ces conditions par une fonction :

$$c = c_0 \exp\left[-\mathrm{A}(t)^m\right].$$

Nous voyons que cette représentation est satisfaisante sauf pendant environ les dix premières minutes de l'élimination, période pendant laquelle les points sont nettement en dessous de la droite extrapolée (fig. 3-2 III). Le coefficient m est alors compris entre 0,7 et 0,7 suivant les expériences. Nous remarquerons que même pour des valeurs très faibles de $\frac{c}{c_0}$ (quelques centièmes) les points sont encore bien alignés, ce qui ne se produisait pas après trempe et déformation.

Nous avons pensé que la concentration des lacunes suivait encore une loi :

$$c = c_0 \exp\left[-\mathrm{A}(t)^{0,5}\right]$$

mais que pendant la trempe à l'air du fil une certaine proportion de lacunes avait pu s'éliminer. Selon cette hypothèse, on ne suit plus la concentration des lacunes depuis le début de l'élimination mais à partir d'un temps équivalent τ. τ est le temps qui donnerait à la température de l'expérience le même état d'élimination que celui que l'on a au début des mesures. Si t_1 est le temps compté à partir de τ on obtient en portant : $\tau + t_1 = t$ dans :

$$c = c_0 \exp\left[-\mathrm{A}(t)^{0,5}\right]$$

la formule :

$$\frac{c}{c_\tau} = \frac{c_\tau}{c_0}\left[\left(1 + \frac{t_1}{\tau}\right)^{0,5} - 1\right]$$

c_τ = concentration au temps τ

t_1 et $\frac{c}{c_\tau}$ sont alors les grandeurs que nous donne l'expérience.

En prenant les logarithmes, nous avons :

$$\log_{10}\left(-\log_{10}\frac{c}{c_\tau}\right) = \log_{10}\left(-\log_{10}\frac{c_\tau}{c_0}\right) + \log_{10}\left[\left(1 + \frac{t_1}{\tau}\right)^{0,5} - 1\right].$$

Nous avons construit pour plusieurs valeurs de τ :

$$\log_{10}\left[\left(1 + \frac{t_1}{\tau}\right)^{0,5} - 1\right]$$

en fonction de $\log_{10} t_1$ (fig. 3-5) qui doit être, si notre hypothèse est juste, parallèle aux courbes expérimentales.

On obtient très sensiblement, sauf pour des temps petits des droites dont la pente augmente avec τ.

Des temps équivalents τ, compris entre 10^3 et 3.10^3 secondes permettent ainsi d'expliquer nos courbes expérimentales.

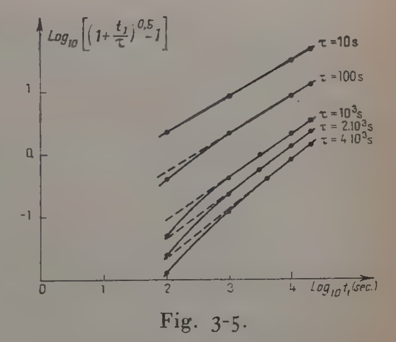


Fig. 3-5.

Ces valeurs en τ peuvent paraître élevées. Un calcul très grossier va nous montrer qu'elles sont pourtant raisonnables.

Si un phénomène demande pour se produire un temps dt_1 à la température T_1 il se réalisera à T_0 en un temps dt_0 :

$$dt_0 = dt_1 \exp\left(\frac{U}{kT_0}\right) \exp\left(-\frac{U}{kT_1}\right)$$

si U est l'énergie d'activation du processus.

Si nous supposons une loi de refroidissement linéaire depuis la température de trempe T_1 jusqu'à la température ordinaire T_0 on obtient pour une durée de trempe, d, un temps équivalent τ à T_0.

$$\tau = d.\frac{\exp\left(\frac{U}{kT_0}\right)}{T_1 - T_0}\int_{T_0}^{T_1} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) dT.$$

Nous avons intégré graphiquement cette expression pour :

$$U = U_{DL} = 0,58 \text{ eV}.$$

Pour des durées de trempe $d = 1$ sec, les temps τ, en fonction de l
température T_1 de trempe, sont les suivants :

Température de trempe (° C) .	300	400	450	500
τ (sec)	6.10^3	$3{,}5.10^1$	$7{,}5.10^4$	15.10^4

Ces valeurs de τ sont certainement trop fortes, car la loi de refroidis sement n'est pas linéaire et l'énergie libre d'interaction lacune-dislo cation diminue quand la température augmente ; néanmoins, elle expliquent facilement des temps équivalents de 3.10^3 secondes.

Nous pensons donc, qu'après une trempe à l'air les lacunes s'éliminen suivant le même processus qu'après trempe à l'air et déformatio plastique.

Nous remarquerons que le fait d'avoir trouvé à peu près la mêm énergie d'activation pour l'élimination des lacunes après une tremp à l'air suivie ou non de déformation plastique n'est pas une preuve d l'identité des mécanismes d'élimination dans ces deux cas.

En effet, cela suggère seulement que le phénomène élémentair sensible à la température doit être dans les deux catégories d'expérienc le saut atomique des lacunes, mais on ne peut préciser comment se fai l'élimination.

Nous pouvons aussi apprécier la proportion de lacunes qui se son éliminées pendant la trempe à l'air. Après avoir choisi τ pour que le courbes :

$$\log_{10}\left(-\log_{10}\frac{c}{c_\tau}\right) \qquad \text{et} \qquad \log_{10}\left[\left(1+\frac{t_1}{\tau}\right)^{0,5}-1\right]$$

en fonction de $\log_{10} t$ soient parallèles, la différence constante des ordon nées vaut en effet :

$$\log_{10}\left(-\log_{10}\frac{c}{c_\tau}\right) - \log_{10}\left[\left(1+\frac{t_1}{\tau}\right)^{0,5}-1\right] = \log_{10}\left(-\log_{10}\frac{c_\tau}{c_0}\right).$$

Pour les courbes 3-1 III et 3-2 III, relatives à une expérience après un trempe à l'air depuis 500° C on obtient très approximativement $m = 0{,}7$ ce qui donne $\tau \simeq 2.10^3$ sec et $\frac{c\tau}{c_0} \simeq 0{,}4$. Après une trempe à l'air depui 350° C, conditions dans lesquelles il est normal de conserver une pro portion plus grande de lacunes nous avons trouvé $m = 0{,}70$ et $\tau \simeq 10$ ce qui donne :

$$\frac{c_\tau}{c_0} \simeq 0{,}7.$$

Nous voyons donc que nos trempes à l'air ne conservent environ que l moitié des lacunes en équilibre thermique à haute température.

Influence de la surface et des joints de grains de l'échantillon. — C'est rsque l'élimination des lacunes est lente, comme c'est le cas après une empe à l'air seule, que la surface et les joints de grains risquent, en sorbant des lacunes, de modifier le plus la cinétique du phénomène.

En supposant que seule la diffusion agisse, et en ne tenant pas compte l'absorption des lacunes par les dislocations, les lacunes situées dans feuillet d'épaisseur :

$$e \simeq \sqrt{Dt}$$

nt éliminées par la surface extérieure et les joints de grains au temps t.

Si $r = 0{,}02$ cm est le rayon du fil et $l \simeq 0{,}1$ cm est la longueur des ains (fig. 4-1) le volume dV dans lequel a lieu l'élimination est pour aque grain :

$$dV = 2\pi re(l + r)$$

qui représente une proportion :

$$\frac{dV}{V} = \frac{2\pi re(l + r)}{\pi r^2 l} \simeq \frac{2e}{r}$$

volume total.

Des temps longs $t = 10^4$ sec, donnent :

$$e \simeq 10^{-3} \text{ cm.}$$

nc :

$$\frac{dV}{V} \simeq 0{,}1.$$

ns ces conditions, 10 p. 100 des lacunes pourraient être éliminées par surface et les joints de grains.

Cette valeur est certainement beaucoup trop élevée car elle ne tient s compte de la présence des dislocations et suppose que la surface les joints de grains absorbent parfaitement les lacunes. Nous pouvons nc raisonnablement supposer, même dans le cas de fils seulement mpés à l'air, que les dislocations absorbent toutes les lacunes.

Elimination des lacunes formées pendant l'écrouissage. — L'étude l'élimination, à la température ordinaire des lacunes formées penns l'allongement plastique des fils recuits est délicate. Pour avoir e concentration importante de lacunes on est tenté d'augmenter le ux d'écrouissage. Mais alors la densité élevée des dislocations introites donne une vitesse d'élimination trop élevée pour des mesures écises.

La figure 3-6 montre l'évolution de $\frac{c}{c_0}$, en fonction du temps à 17° C, rès un allongement de 4,5 p. 100 d'un fil d'aluminium de « zone ndue ».

Nous voyons qu'en représentation logarithmique les points expé-

rimentaux se placent correctement sur une droite de pente 0,5 au déb
de l'élimination, mais que pour $\frac{c}{c_0} < 0{,}25$ ils se situent netteme
en dessous de la droite extrapolée.

Les écarts à la formule : $c = c_0 \exp\left[-A(t)^{0,5}\right]$ peuvent être inte
prétés par une restauration, pendant la durée d'une expérience, d
dislocations introduites par l'écrouissage du fil ; la dernière mesu
est faite 24 heures après le début de l'élimination.

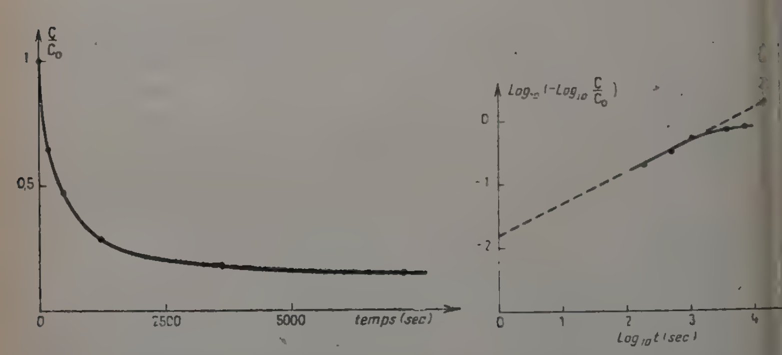


Fig. 3-6. — Élimination des lacunes créées par un allongement de 4,5 p. 1
(aluminium de zone fondue).

Cette restauration que nous étudierons au chapitre IV, donne
effet des valeurs apparentes de $\frac{c}{c_0}$ trop fortes surtout pour des tem
longs, ce qui place les points expérimentaux en dessous, de la droi
de pente 0,5. Ce phénomène est d'autant plus sensible, à déformati
égale, que c_0 est petit ; c'est ainsi qu'après allongement seul il est bea
coup plus net qu'après trempe à l'air et déformation.

On comprend aussi qu'après une trempe à l'air seule, nous ne l'ayo
pas observé.

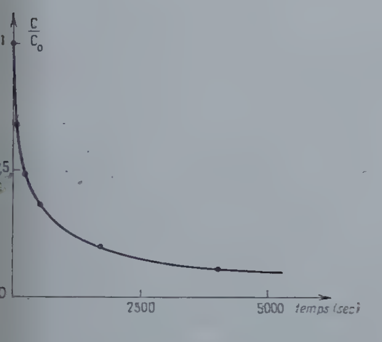
La formule $c = c_0 \exp\left[-A(t)^{0,5}\right]$ semble donc valable pendant tou
la durée de l'élimination des lacunes.

Influence de la pureté sur la cinétique de l'élimination des lacun — Comme nous l'avons déjà vu l'imprécision des mesures a
mente avec la concentration en impuretés. Nous avons fait deux ca
gories d'expériences sur des aluminiums contenant 10, 30, 80
200 p. p. m. d'impuretés. Les unes après trempe à l'air suivie d'une déf
mation plastique, les autres après une trempe à l'air seule.

Expériences après trempe à l'air et déformation plastique. — Dans e cas en fonction de la pureté, nous avons toujours obtenu une loi 'élimination de la forme :

$$c = c_0 \exp [- A(t)^{0,5}].$$

La figure 3-7 est relative à l'aluminium le moins pur que nous ayons udié (200 p. p. m.) allongé de 4,5 p. 100 après une trempe à l'air de 00° C.



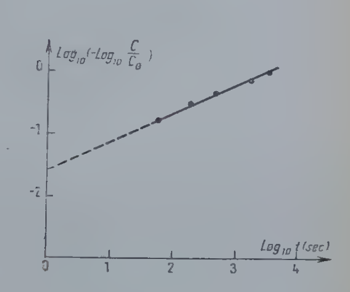


Fig. 3-7. — Élimination des lacunes après une trempe à l'air et 4,5 p. 100 d'allongement (aluminium à 99,98 p. 100).

Le mécanisme de l'élimination ne paraît donc pas modifié par la ésence d'impuretés. Mais ces dernières augmenteraient la densité dislocations présente dans le métal après déformation. C'est ainsi ue dans l'expérience précédente la densité de dislocations que l'on lcule est environ deux fois plus élevée, à déformation égale, pour cet uminium contenant 200 p. p. m. d'impureté que pour un aluminium i n'en contient que 30 p. p. m.

Nous préciserons ce résultat au chapitre IV.

Expériences après trempe à l'air. — Nous avons, dans chaque expé- ence, trempé simultanément de 550° deux fils de puretés différentes ur les étudier dans des conditions aussi identiques que possible. Nous ons pu ainsi par recoupement garder un groupe d'expériences compa- bles (49). Nous n'avons pas utilisé la représentation logarithmique ur ces résultats car elle est très sensible au temps de refroidissement.

Nous avons préféré porter $-\frac{d\Delta\rho}{\Delta\rho dt}$ en fonction de $\Delta\rho$; ces grandeurs font pas, en effet, intervenir le temps t mais dt.

L'équation :

$$\Delta\rho = \Delta\rho_0 \exp[-A(t)^{0,5}]$$

donne :

$$\frac{d\Delta\rho}{\Delta\rho dt} = \frac{1}{2}\frac{A^2}{\log\frac{\Delta\rho}{\Delta\rho_0}}.$$

La figure 3-8 montre que pour $0{,}05 < \frac{\Delta\rho}{\Delta\rho_0} < 0{,}5$ ce qui est le cas aprè une trempe à l'air, la variation de $-\frac{d\Delta\rho}{\Delta\rho dt}$ en fonction de $\Delta\rho$ est peu près linéaire.

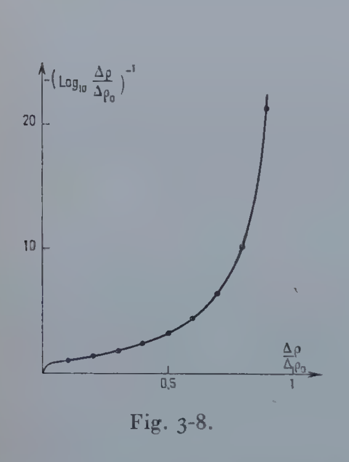


Fig. 3-8.

Fig. 3-9. — Influence des impuretés su la vitesse relative d'élimination de lacunes après une trempe à l'air.

La figure 3-9 montre les résultats que nous avons obtenus. Nou voyons que la vitesse relative d'élimination de lacunes augmente ave la concentration en impuretés. Ceci peut s'interpréter comme au para graphe précédent par une augmentation de la densité des dislocatior quand la pureté du métal diminue. En effet le coefficient A est propo tionnel à la densité ρ_D de dislocations.

La figure 3-9 indique alors que ρ_D est environ deux fois plus gran pour un aluminium contenant 200 p. p. m. d'impuretés que dans u métal préparé par zone fondue (10 p. p. m.).

Cette différence de densité de dislocations peut avoir deux origine Après un recuit à la même température un aluminium impur peu contenir plus de dislocations qu'un métal pur. Il est aussi possible qu'a début de la trempe le fil soit très légèrement déformé. Nous verror au chapitre IV qu'une même déformation introduit d'autant plus d dislocations que le métal est impur.

Conclusion. — Nous avons vérifié sur l'aluminium pur que l lacunes en sursaturation à la température ordinaire sont surtout él minées par les dislocations ; la vitesse de restauration augmente av

densité de dislocations. Pour étudier la cinétique de cette élimination ous avons d'abord trempé nos échantillons à l'air : dans ces conditions xcès de résistivite électrique dû aux lacunes s'élimine complètement ec le temps et les déformations de trempe sont très faibles ; puis nous s avons déformés légèrement ce qui nous a permis de connaître avec écision le moment où commence l'élimination des lacunes par les discations introduites.

Nous avons pu expliquer nos courbes expérimentales en supposant ie les lacunes sont attirées par les dislocations selon un mécanisme ii dérive de celui proposé par Cottrell et Bilby pour le mouvement rs les dislocations des atomes de carbone dans le fer α.

D'après cette hypothèse nous avons déterminé l'énergie de diffusion s lacunes dans l'aluminium pur à 99,997 p. 100 :

$$U_{DL} = 0,58 \pm 0,05 \text{ eV}$$

nsi que la densité de dislocations introduites par déformation plasque :

$$\rho_D = 16.10^{10}\varepsilon.$$

près une trempe à l'air, sans écrouissage consécutif, la densité de slocations est faible. La loi cinétique de l'élimination des lacunes rde la même forme que pour des échantillons déformés si on tient mpte qu'une partie des lacunes s'est éliminée pendant le refroidisseent.

Nous avons, d'autre part, étudié l'influence des impuretés pour des ncentrations variant de 10 à 200 p. p. m. Dans des expériences après empe à l'air, suivies ou non de déformation plastique, les impuretés igmentent la vitesse mais ne modifient pas le processus de l'éliminaon. Ce résultat peut s'expliquer si la présence d'impuretés augmente densité de dislocations.

Nous pensons donc avoir montré que le mécanisme d'élimination es lacunes reste le même dans les diverses conditions où nous nous mmes placé.

CHAPITRE IV

Etudes des dislocations et des lacunes créées par déformation plastique. Influence des impuretés.

Des travaux déjà anciens (19) (32) (34) (38), sur l'or, le cuivre et argent avaient montré que l'écrouissage produit des défauts ponctuels des dislocations.

Nos résultats sur l'aluminium confirment cette idée.

Au chapitre précédent nous avons vu que la densité de disloca tions d'un aluminium paraît dépendre de sa pureté. Nous avons don étudié, en fonction de la pureté, l'influence de la déformation plastiqu sur la résistivité électrique de l'aluminium.

Influence de la pureté sur la densité de dislocations et la concen tration de lacunes créées par allongement plastique à la tempéra ture ordinaire. — **Mode opératoire.** — Les expériences ont été faites su



Fig. 4-1. — Macrographies de fils d'aluminium

I : Aluminium de zone fondue (10 p. p. m. recuit à 600° C.
II : Aluminium à 99,997 p. 100, recuit à 600° (
III : Aluminium à 99,98 p. 100, recuit à 600° (
IV : Aluminium de zone fondue, recristalli à la température ordinaire.

des fils de différentes puretés (10, 30, 80, 200 p. p. m.) recuits pen dant 48 heures à 600° C et refroidis lentement.

Les figures 4-1 I, II et III montrent des macrographies de ces fi recuits. Les petits cristaux ont en général une direction [001] voisin de l'axe du fil comme l'indique le diagramme de rayons X de l figure 4-2 III. Ce cliché a été réalisé avec de l'aluminium à 99,997 p. 10 recuit à 200° C pour ne pas avoir des grains trop gros. Après des recuit à des températures plus élevées nous avons vérifié l'orientation de cristaux par l'aspect des figures d'attaque.

Nous avons déformé les fils par traction. Les fils pouvaient êtr allongés jusqu'à 12 p. 100 environ sans rupture. L'échantillon éta

longé dans l'azote liquide quelques dixièmes de seconde après la fin e la déformation.

Nous avons mesuré l'allongement relatif par deux procédés.

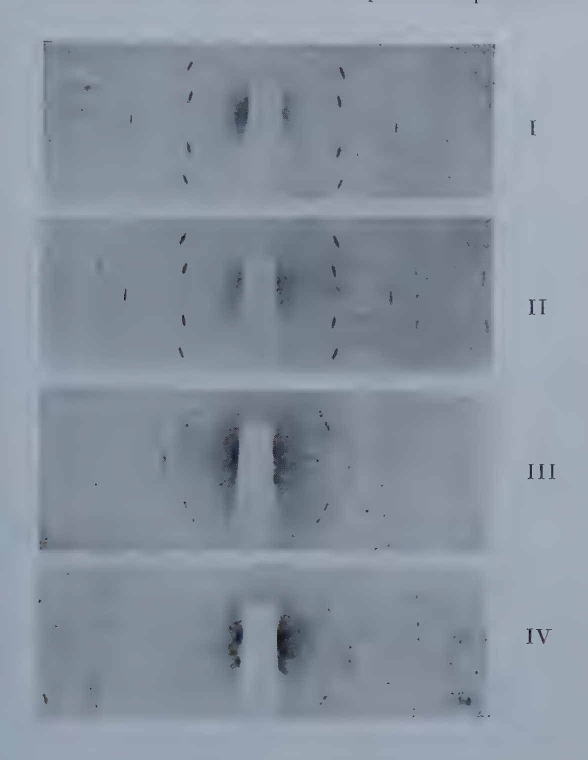


Fig. 4-2. — Diagrammes de rayons X de fils d'aluminium. Rayonnement du Cu filtré au Ni.

I : Fil tréfilé, dissous de 0,4 mm à 0,2 mm de diamètre par polissage électrolytique (al. 99,997 p. 100).
I : Fil tréfilé, partiellement recristallisé (al. 99,997 p. 100, 3 mois à 20° C après le tréfilage).
I : Fil recristallisé à 200° C (al. 99,997 p. 100).
V : Aluminium de zone fondue recuit 3 heures à la température ordinaire après le tréfilage.

Tous nos fils, avant écrouissage mesuraient 190 ± 0,1 mm. L'augentation de longueur après l'allongement, mesuré à ± 0,2 mm près ous donnait une première valeur de ε.

La deuxième valeur était fournie par la variation de la résistance

électrique R_{N_2} du fil à la température de l'azote liquide, avant et apr
écrouissage. Avant la déformation :

$$R_{N_2} = \rho_{N_2} \frac{l}{s}$$

l = longueur mesurée du fil
s = section du fil.

Après la déformation, en négligeant l'augmentation relative d
ρ_{N_2} ($4 \cdot 10^{-3}$ pour 10 p. 100 d'allongement), nous avons, la longueu
mesurée l étant la même :

$$\frac{\Delta R}{R} = -\frac{\Delta s}{s}.$$

Si Δl est l'allongement de la partie mesurée, la conservation du volum
donne :

$$ls = (l + \Delta l).(s + \Delta s).$$

Au deuxième ordre près, nous avons :

$$-\frac{\Delta s}{s} = \frac{\Delta l}{l}$$

et par suite :

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{\Delta R}{R}.$$

Les deux méthodes nous ont donné des écarts de l'ordre de 0,3 p. 10
pour les valeurs de chaque allongement. Nous avons pris la moyenn
des deux résultats.

L'augmentation de résistivité électrique, mesurée immédiateme
après la déformation est due à la présence de lacunes et de dislocation
Nous avons cherché à séparer l'influence de ces deux catégories d
défauts. Les lacunes s'éliminent en quelques heures à 20° C mais
résistivité due aux dislocations se restaure d'une manière non nég
geable en 24 heures. Nous avons supposé d'une manière un pe
arbitraire, qu'après 4 heures à 20° C l'excès de résistivité rémane
provient des dislocations et que la diminution de résistivité pendant l
4 premières heures qui suivent la déformation est due à l'éliminatio
des lacunes.

Résultats. — La figure 4-3 montre que pour des fils de même pure
la résistivité électrique due aux dislocations augmente linéaireme
avec la déformation.

Nous voyons aussi que, pour le même allongement, l'augmentati
de résistivité croît avec la concentration en impuretés. Pour des al
miniums contenant de 10 à 80 p. p. m. d'impuretés la variation
faible mais semble quand même supérieure aux erreurs de mesu
Pour l'aluminium le moins pur (200 p. p. m.) cette variation est nett
l'augmentation de résistivité est alors deux fois supérieure à celle d'
aluminium préparé par zone fondue (10 p. p. m.).

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus au chapitre précédent si nous supposons que la densité de dislocations est proportionnelle à l'augmentation de résistivité électrique.

Nous avons voulu voir si la diminution de la taille des grains avec la concentration en impuretés (fig. 4-1 I, II et III) ne pouvait pas expliquer nos résultats par une limitation de l'expansion des boucles de dislocations. Dans ce but, nous avons fait une série d'expériences sur des fils d'aluminium de zone fondue recristallisé à petits grains à la température ordinaire (fig. 4-1 IV). Ces fils sont bien recristallisés 3 heures après leur préparation à 20° C (fig. 4-2 IV); leur résistivité électrique, mesurée 1 mois plus tard n'est que légèrement supérieure à celle du même aluminium recuit à 600° C ($2 . 10^{-4} \mu\Omega$ cm).

La densité de dislocations de ces fils n'est pas nettement plus élevée, à déformation égale, que pour des fils de même pureté recuits à 600° C (fig. 4-3). Ceci rejoint le résultat de Blewitt (6) sur le cuivre qui montre que, sauf pendant les tout premiers stades de la déformation, les lignes de glissement ont une longueur d'environ 10^{-3} cm ; leur taille est bien inférieure à celle des grains de nos fils.

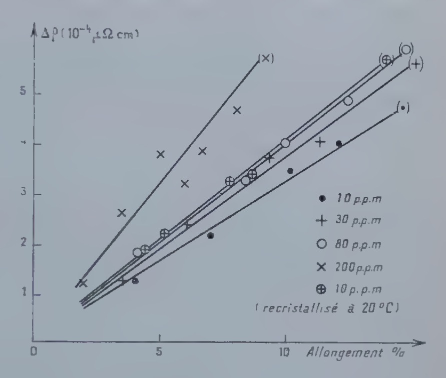


Fig. 4-3. — Influence de la pureté sur la résistivité électrique des dislocations introduites par allongement.

Nous avons pensé que les impuretés peuvent limiter la dimension des boucles de dislocations. Soit ρ_D la densité de dislocations après un allongement ε ; si N_S est la concentration des sources de Frank-Read et n le nombre de boucles de dislocations (supposées circulaires) de diamètres L émises par chaque source, on peut écrire :

$$\rho_D = \pi N_S n L \qquad \text{et} \qquad \varepsilon = \frac{\pi}{4} N_S n L^2 b$$

(b = vecteur de Burgers).

D'où :

$$\varepsilon = \frac{\rho_D}{4} b L .$$

Nous voyons alors, que pour une même déformation ε la densité de dislocations ρ_D augmente quand L diminue.

Les boucles de dislocations seraient alors deux fois plus courtes pour un aluminium contenant 200 p. p. m. d'impuretés que pour un aluminium préparé par zone fondue (10 p. p. m.).

D'autre part, nos résultats permettent d'atteindre l'influence de l
densité de dislocations sur la résistivité électrique.

Nous avons vu au chapitre III que pour un aluminium pur
99,997 p. 100 :

$$\rho_D \simeq 16 . 10^{10} \varepsilon.$$

La courbe de la figure 4-3 donne alors avec :

$$\Delta\rho(\mu\Omega \text{ cm}) = 3{,}7 . 10^{-3} \varepsilon$$
$$\Delta\rho(\mu\Omega \text{ cm}) \simeq 2{,}3 . 10^{-14} \rho_D.$$

La figure 4-4 indique l'effet de l'allongement sur l'excès de résistivit
dû aux lacunes ; celui-ci varie linéairement avec la déformation mai
ne paraît pas dépendre, à la précision de nos mesures, de la pureté d
métal. Nous noterons que dans le cas de l'aluminium recristallisé à l
température ordinaire (10 p. p. m.) l'allongement produit plus d
lacunes qu'après un recuit à 600° C.

Pour les aluminiums recuits à 600° C, en fonction de la déformation
l'influence des lacunes sur la résistivité est de l'ordre de :

$$\Delta\rho(\mu\Omega \text{ cm}) \simeq 4 . 10^{-3} \varepsilon.$$

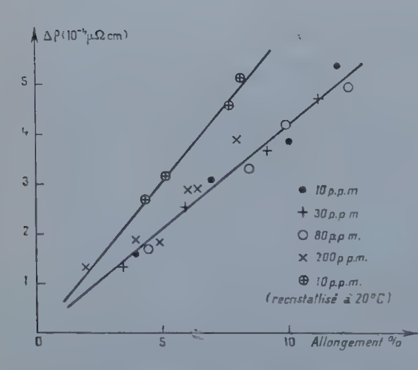


Fig. 4-4. — Influence de la pureté sur la résistivité électrique des lacunes introduites par allongement.

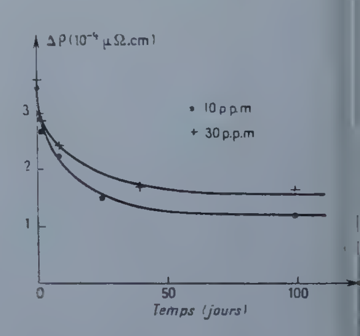


Fig. 4-5. — Restauration à la tem
pérature ordinaire de la résisti
vité électrique due aux disloca
tions.

**Restauration des dislocations après déformation à la témpératur
ordinaire.** — Après l'évolution rapide de l'excès de résistivité d
aux lacunes formées pendant l'écrouissage, on observe une diminutio
beaucoup plus lente de la résistivité qui s'accompagne d'une restau
ration des propriétés mécaniques des fils. La figure 4-5 montre, en fonc
tion du temps, cette variation de la résistivité (mesurée à partir de l
résistivité de l'état recuit) pour des fils contenant 10 et 30 p. p. m
d'impuretés ; ces fils ont été allongés d'environ 10 p. 100. Cette évolu

tion n'est pas due à la recristallisation de l'aluminium qui est moins complète et beaucoup plus lente à 20° C, même pour un fil à 99,997 p. 100 fortement écroui par laminage et tréfilage de la quantité suivante :

$$\left(\frac{\text{longueur finale}}{\text{longueur initiale}} \simeq 10\right) \text{ (fig. 4-2 II).}$$

Nous pensons qu'elle provient d'une élimination partielle des dislocations ou d'un réarrangement de celles-ci, ce qui peut conduire à une diminution de la résistivité électrique.

D'après les résultats obtenus après 100 jours, cette restauration ne semble pas devoir être totale à la température ordinaire.

Même sur l'aluminium contenant 200 p. p. m. d'impuretés nous avons noté une évolution sensible après des temps très longs. Le tableau suivant indique, en fonction de la pureté, la proportion de la résistivité électrique restaurée après 3 mois à la température ordinaire.

10 p. p. m.	30 p. p. m.	200 p. p. m.
0,65	0,55	≃ 0,3

Allongement plastique à la température de l'azote liquide. — Nous avons fait deux expériences de déformation à la température de l'azote liquide sur de l'aluminium pur à 99,997 p. 100 (fig. 4-6).

Nous n'avons pas remarqué, après déformation, d'évolution de la résistivité électrique en maintenant 2 heures l'échantillon à la température de l'azote liquide. Les interstitiels se restaurent à des températures inférieures ; la déformation plastique n'a donc pu en introduire qu'une faible concentration sans action mesurable sur la résistivité électrique.

A déformation égale, l'écrouissage produit alors environ 1,7 fois plus de dislocations et 2,9 fois plus de lacunes que s'il était effectué à la température ordinaire.

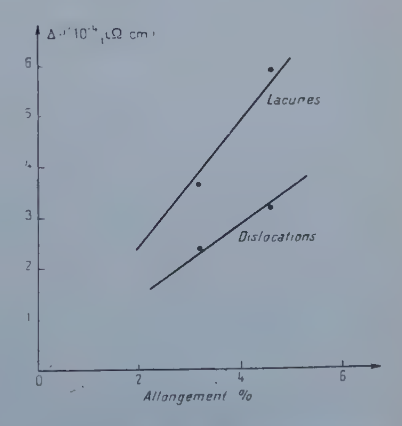


Fig. 4-6. — Influence d'un allongement à 78° K sur la résistivité électrique due aux lacunes et aux dislocations.

Conclusion. — Par déformation plastique à la température ordinaire on crée dans le réseau cristallin des lacunes et des dislocations.

Pour un aluminium pur à 99,997 p. 100, l'augmentation de résistivité électrique due aux lacunes, est proportionnelle à l'allongement :

$$\Delta\rho(\mu\Omega\ \mathrm{cm}) = 4.10^{-3}\ \varepsilon.$$

Dans les mêmes conditions, l'augmentation de résistivité électrique due aux dislocations est :

$$\Delta\rho(\mu\Omega\ \mathrm{cm}) = 3,7.10^{-3}\ \varepsilon.$$

Ce dernier résultat rapproché de celui reliant la densité de dislocations à l'allongement donne l'influence des dislocations sur la résistivité électrique :

$$\Delta\rho(\mu\Omega\ \mathrm{cm}) = 2,3.10^{-14}\ \rho_D.$$

Pour un même allongement les impuretés augmentent la densité de dislocations créées, mais ne modifient pas sensiblement la concentration des lacunes. Ainsi, la densité des dislocations introduites est environ deux fois plus élevée pour un aluminium contenant 200 p. p. m. d'impuretés que pour un aluminium préparé par zone fondue (10 p. p. m.). On peut interpréter ce résultat en supposant que les impuretés limitent les dimensions des boucles de dislocations formées par écrouissage.

Enfin un allongement à la température de l'azote liquide produit 1,7 fois plus de dislocations et 2,0 fois plus de lacunes que s'il est effectué à la température ordinaire.

CHAPITRE V

Influence de la vitesse de trempe sur l'élimination des lacunes par les dislocations. Etude des déformations de trempe.

La restauration, à la température ordinaire, de la résistivité électrique d'un fil d'aluminium trempé à l'air est pratiquement complète après un temps suffisant. Les lacunes doivent alors s'éliminer complètement. Il n'en est plus de même si la vitesse de refroidissement augmente. Ainsi, après une trempe à l'eau un large excès de résistivité persiste ; les déformations de trempe ne peuvent expliquer ceci. Nous supposons donc qu'en s'éliminant les lacunes pourraient former d'autres défauts. L'étude de ces phénomènes fait l'objet de ce chapitre.

Influence de la vitesse de refroidissement sur l'évolution de la résistivité électrique après trempe. — Dans l'étude de l'élimination des lacunes après une trempe à l'air seule, quelques expériences pour lesquelles le refroidissement était particulièrement rapide nous ont montré que la résistivité électrique ne se restaurait pas complètement même après un temps très long.

Le faible excès de résistivité ainsi obtenu, de l'ordre de $2.10^{-4} \mu\Omega$ cm, ne nous a pas paru explicable par des déformations plastiques de trempe ; nous pouvions en effet évaluer ces dernières par la vitesse d'élimination des lacunes. Nous avons été amené à étudier l'influence de trempes à l'eau : les trempes étaient réalisées par chute du fil, placé sur un support, dans un bain d'eau et de glace. L'aluminium étudié contenait 30 p. p. m. d'impuretés.

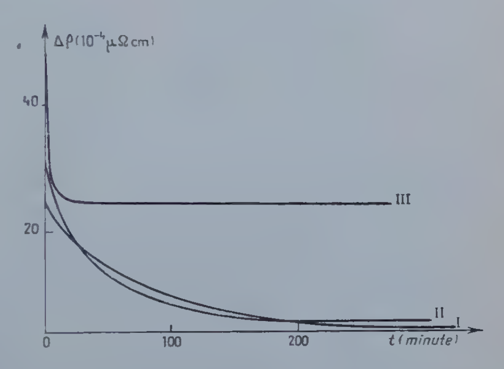


Fig. 5-1. — Influence de la vitesse de trempe sur l'élimination des lacunes.

I : Trempe à l'air depuis 580° C.
II : Trempe rapide à l'air depuis 580° C.
III : Trempe à l'eau depuis 580° C.

La figure 5-1 permet de comparer l'évolution de l'excès de résistivité électrique après une trempe à l'air, après une trempe rapide à l'air et après trempe à l'eau. La température de trempe était de 580° C.

Nous remarquerons trois faits principaux :

1) L'excès initial de résistivité augmente avec la vitesse de trempe : une partie des lacunes doit s'éliminer pendant le refroidissement.

2) La vitesse d'élimination augmente avec la vitesse de trempe, ce qui indique que la densité de dislocations doit augmenter avec la rapidité de la trempe.

3) Plus la trempe est rapide, plus grand est l'excès de résistivité mesuré après un temps très long.

Dans le cas d'une trempe à l'eau, cet excès d'environ $22.10^{-4} \mu\Omega$ cm représente à peu près la moitié de l'excès de résistivité mesuré après la trempe. Dans ces expériences le fil restait environ 10 secondes à 0° C avant la première mesure ; le début de l'élimination est ainsi mal connu.

La vitesse d'élimination des lacunes après une trempe à l'eau indique alors très grossièrement que la densité de dislocations présentes dans le métal est comparable à celle introduite par 10 p. 100 d'allongement.

Cette densité de dislocations n'augmenterait la résistivité électrique qu de $3{,}7 \cdot 10^{-4} \mu\Omega$ cm, ce qui ne peut pas expliquer l'excès de résistivit de $22 \cdot 10^{-4} \mu\Omega$ cm observé.

Par extrapolation de la relation obtenue pour des allongements un déformation de 60 p. 100 serait nécessaire pour avoir une augmentatio de résistivité de $22 \cdot 10^{-4} \mu\Omega$ cm. L'excès de résistivité observé ne peu donc pas être vraisemblablement attribué uniquement à des déforma- tions produites par la trempe à l'eau.

Étude par rayons X des déformations de trempe. — Nous avons trempé à l'eau, depuis 600° C, des plaquettes monocristallines d'alu- minium pur à 99,999 p. 100. La section de ces éprouvettes était d

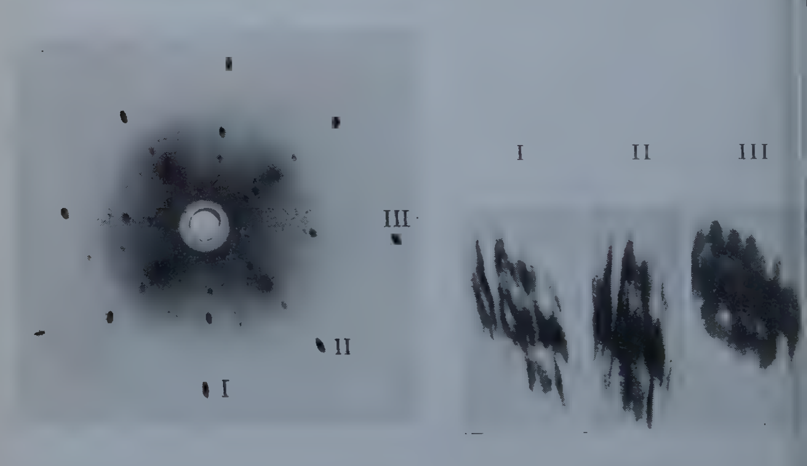


Fig. 5-2. — Diagramme de Laüe en retour d'un monocristal d'aluminium trempé à l'eau depuis 600° C.

Fig. 5-3. — Agrandissement d trois taches du diagramme de l figure 5-2.

4 mm × 1 mm, leur longueur de 50 mm. Ces monocristaux ont ét obtenus par solidification dans un four ayant un gradient de température

Après la trempe, on observe assez souvent une striation des tache de diffraction sur les diagrammes de Laüe en retour (fig. 5-2).

Dans cette expérience le collimateur avait 1 mm de diamètre ; l plan de la plaquette avait une orientation très voisine de (100), un direction [001] était proche de la verticale.

Nous avons agrandi trois taches de diffraction de ce dia- gramme (fig. 5-3). L'aspect de la striation est commun aux trois taches La direction des stries des deux taches I et III (fig. 5-3) est voi- sine de [001] ; ce résultat peut s'interpréter si l'on suppose que les strie proviennent de domaines de réflexion allongés suivant la direction [001

L'inclinaison des stries de la deuxième tache par rapport à [001] s'ex-
olique géométriquement par l'orientation du faisceau de rayons X dif-
racté par rapport à la direction des stries.

Nous avons pensé pouvoir rapprocher a direction des stries des traces, sur la urface de l'éprouvette, des plans de glissement à haute température de l'alu-minium. Ces plans à des températures upérieures à 450° C ont en effet pour ndice (100) ainsi que l'ont montré nicrographiquement Beaujard et La-combe (4).

Les micrographies, sans que nous puis-sions être affirmatifs, semblent vérifier cette hypothèse.

Nous avons essayé pour confirmer cette idée, d'obtenir des effets analogues sur des plaquettes polycristallines d'alu-minium courbées à température ordi-naire sur un cylindre de 20 cm de rayon. On sait que dans ces conditions les plans le glissement sont parallèles à (111).



Fig. 5-4. — Aspect des lignes de glissement G = 100.

Nous avons repéré sur une plaquette un petit cristal de quelques millimètres de dimensions sur lequel les ignes de glissement étaient particulièrement espacées (0,1 mm) et ne correspondaient micrographiquement qu'à un seul système de glissement (fig. 5-4). Le diagramme de Laüe en retour de ce cristal

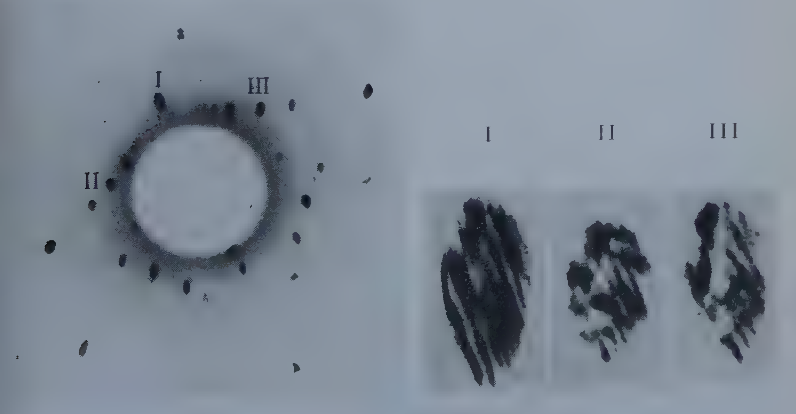


Fig. 5-5. — Diagramme de Laüe en retour du cristal étudié.

Fig. 5-6. — Agrandissement de trois taches du diagramme de la figure 5-5.

(fig. 5-5) nous a montré une fine striation des taches de diffraction (fig. 5-6). Le diamètre du collimateur était de 1 mm.

Nous voyons que la direction des stries des taches de diffraction correspond à l'orientation des lignes de glissement qui sont l'intersection des plans (111) avec la surface de l'échantillon. De plus, le nombre de stries des taches (10 environ) correspond au nombre de bandes de glissement observées dans la région irradiée par les rayons X.

L'aspect des taches de Laüe permet donc de mettre en évidence une sous-structure qui existe après de faibles déformations plastiques. Cette sous-structure est reliée directement à la nature du glissement qui, dans nos conditions opératoires se produit principalement dans des plans de glissement déterminés. Ces plans parallèles entre eux délimitent des plaquettes qui donneraient chacune une petite strie dans la tache de diffraction (47).

Le contraste qui permet de séparer l'effet de chaque plaquette serait dû à la variation de pouvoir réflecteur entre l'intérieur des plaquettes et les régions déformées au voisinage des plans de glissement. Cette explication du contraste a été proposé par Merlini et Guinier dans leur étude de la réflexion des rayons X par des cristaux contenant des imperfections (33).

Une trempe à l'eau semble donc introduire des déformations par glissement. Berghezan (5) avait d'ailleurs déjà observé des lignes de glissement sur des plaquettes polycristallines d'aluminium-zinc à 12 p. 100 de zinc, trempées à l'eau.

Influence de la vitesse de trempe sur les propriétés mécaniques

Maddin et Cottrell (31) ont montré qu'une trempe à l'eau augmente considérablement la limite élastique des monocristaux d'aluminium

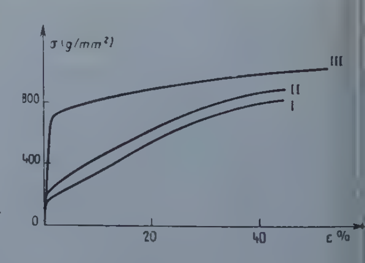


Fig. 5-7. — Courbes de traction de fils monocristallins d'aluminium.

I : Après un refroidissement lent.
II : Après une trempe à l'air.
III : Après une trempe à l'eau.

Nous avons repris ces expériences sur des fils monocristallins d'aluminiums très purs (10 p. p. m. d'impuretés) ; ces fils avaient le même diamètre que ceux utilisés pour nos mesures de résistivités ; nous les avons préparés par fusion et refroidissement lent dans un four présentant un gradient de température.

La figure 5-7 montre l'influence de la vitesse de refroidissement sur les courbes de traction : ces courbes ont été faites 24 heures après la

rempe, c'est-à-dire après un temps suffisant pour que la résistivité 'évolue plus.

Ces expériences étant assez délicates du fait de la fragilité du fil, ous avons contrôlé nos résultats avec d'autres courbes de traction aites sur des plaquettes monocristallines de sections plus grandes. Après une trempe à l'eau la limite élastique est environ six ou sept fois upérieure à celle de l'échantillon refroidi lentement : après une trempe l'air il semble que l'on ait une légère augmentation de limite élastique. Pour les trois courbes l'allongement à la rupture est à peu près le même.

Interprétation des résultats. — Deux hypothèses essayent d'expliquer l'influence de la vitesse de refroidissement sur les propriétés nécaniques.

Dans celle de Li, Washburn et Parker (29), reprise par Maddin et

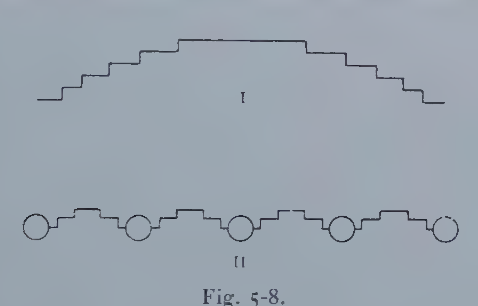


Fig. 5-8.

I : Élimination des lacunes par diffusion des dislocations.
II : Élimination des lacunes par formation de cavités.

ottrell, les dislocations absorberaient les lacunes en formant des crans ui gêneraient ensuite le mouvement des dislocations.

Dans la deuxième hypothèse, Friedel (16) suppose que les lacunes euvent former en se rassemblant le long des dislocations de petites avités qui bloqueraient énergiquement celles-ci.

La figure 5-8 montre schématiquement la différence entre les deux écanismes proposés.

Il semble assez difficile à partir de l'hypothèse de Maddin et Cottrell 'expliquer le grand excès permanent de résistivité que nous avons bservé après une trempe à l'eau. En effet, les crans doivent avoir sur la ésistivité une action assez faible du même ordre que celle de la longueur orrespondante de dislocation. La présence de cavités peut augmenter u contraire fortement la résistivité électrique. Un calcul de Dexter (18) ontre que des cavités de 100 lacunes doivent présenter une résistivité e 0,69 $\mu\Omega$ cm (lacune p. 100)$^{-1}$; des cavités de 1 000 lacunes auraient ncore une résistivité de 0,3 $\mu\Omega$ cm (lacunes p. 100)$^{-1}$.

Après des trempes à l'air la résistivité électrique peut se restaure complètement ; l'élimination des lacunes se ferait alors principalemen par formation de crans.

On peut interpréter la différence des mécanismes d'absorption aprè trempe à l'eau et trempe à l'air de la manière suivante :

La concentration des lacunes, au voisinage immédiat des dislocation est plus élevée, à la température ordinaire, après une trempe à l'eau qu conserve une grande proportion de lacunes, qu'après une trempe à l'air

Après une trempe à l'eau les crans des dislocations ne pourraient pa absorber suffisamment vite les lacunes qui arrivent aux dislocations e celles-ci formeraient des cavités dans les premiers instants de l'élimi nation.

Ces petites cavités une fois formées, en fixant les dislocations, empê cheraient celles-ci d'absorber un grand nombre de lacunes par diffusion les lacunes continueraient alors à précipiter en amas.

Examinons maintenant le cas de la trempe à l'air : pendant le refroi dissement une grande partie de lacunes s'éliminerait par déplacemen des crans qui seraient assez mobiles et nombreux aux température élevées. A la température ordinaire, la concentration en lacunes serai alors assez faible pour que les crans puissent les absorber. Dans ce ca le déplacement des dislocations par diffusion est important (50).

Influence d'une déformation plastique sur l'excès permanent d résistivité observé après une trempe à l'eau. — Nous avons d'abor suivi la variation de résistivité électrique à 20° C d'un fil d'aluminium

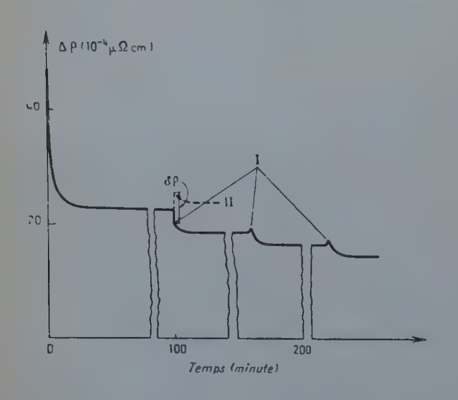


Fig. 5-9. — Influence d'allonge ments plastiques successifs d 3 p. 100 sur l'excès rémanen de résistivité électrique aprè une trempe à l'eau.

I : Résistivité électrique mesu rée immédiatement aprè la déformation.

II : Courbe montrant l'évolutio de la résistivité électriqu après un allongement d 3 p. 100 d'un fil recuit e refroidi lentement.

trempé à l'eau depuis 580° C. Puis après un temps suffisant (16 heures pour que la résistivité n'évolue plus nous avons étiré le fil d'enviro 3 p. 100 (fig. 5-9). Après la déformation nous avons observé une dimi nution immédiate de résistivité suivie d'une évolution plus lente. C résultat est assez inattendu puisqu'une déformation plastique introdu

es lacunes et des dislocations. La diminution lente de résistivité correspond bien à celle que l'on peut attendre pour l'élimination des lacunes ormées pendant l'allongement. Nous supposerons donc que les dislocations dans leur mouvement ont éliminé des défauts ce qui a amené ne diminution $\delta\rho$ de résistivité (fig. 5-9).

Nous avons pu allonger encore deux fois de 3 p. 100 l'échantillon vant sa rupture. Pour ces nouvelles déformations nous n'avons plus btenu une diminution immédiate de résistivité mais une légère augmentation. Après l'élimination des lacunes la résistivité de l'échantillon tait néanmoins diminuée.

Cette expérience peut s'interpréter si on admet que les dislocations ans leur mouvement peuvent résorber une partie des cavités formées ar la précipitation des lacunes (50).

Conclusion. — Après une trempe à l'air l'élimination des lacunes ar les dislocations se ferait surtout par déplacement des crans. Après ne trempe à l'eau, la concentration des lacunes au voisinage des dislocations étant initialement plus grande, à la température ordinaire, u'après une trempe à l'air, les lacunes précipiteraient en petites avités. Ces cavités en bloquant les dislocations augmenteraient la mite élastique. Elles pourraient être résorbées par des dislocations en nouvement.

CONCLUSIONS

Nous avons étudié sur l'aluminium l'élimination des lacunes en suraturation à la température ordinaire.

Pour obtenir des lacunes, nous avons utilisé deux procédés : la trempe, ui conserve une partie des lacunes en équilibre thermique aux tempéatures élevées, et la déformation plastique, qui crée à la fois des lacunes t des dislocations.

Notre principal moyen d'étude a été la mesure de la résistivité élecrique à la température de l'hydrogène liquide. A cette température, la résistivité électrique due aux imperfections physiques et aux npuretés est grande vis-à-vis de celle due à l'agitation thermique. a très faible concentration d'impuretés des aluminiums préparés par méthode de la zone fondue au Laboratoire de Vitry, fait alors resortir avec une grande netteté l'influence des défauts physiques sur la ésistivité électrique. C'est ainsi que par cette méthode nous pouvons pprécier une variation de concentration d'une lacune par million 'atomes.

Nous avons montré qu'après une trempe à l'air, l'excès de résistivité lectrique due aux lacunes s'élimine complètement en quelques heures

à la température ordinaire. Une déformation plastique augmente l[a] vitesse de restauration de la résistivité. Les dislocations peuvent don[c] éliminer les lacunes.

Pour préciser ce résultat, nous avons étudié la cinétique de l'élimi-nation des lacunes après trempe à l'air suivie d'une légère déformation plastique à la température ordinaire. L'élimination des lacunes par les dislocations ainsi créées commence alors à la fin de déformation plas-tique, ce qui nous permet de connaître avec précision le début du phé-nomène.

Nous avons pu interpréter nos résultats expérimentaux en supposant que les dislocations attirent les lacunes par interaction élastique sui-vant un mécanisme comparable à celui développé par Cottrell et Bilby pour les atomes de carbone dans le fer α. Cette hypothèse nous a permis d'évaluer la densité de dislocations introduite par allongement plastique de fils d'aluminium pur à 99,997 p. 100 :

$$\rho_D = 16 . 10^{10}\ \varepsilon \qquad \varepsilon = \text{déformation}$$

L'effet de la température sur la vitesse d'élimination des lacunes nous a donné la valeur de l'énergie de diffusion des lacunes dans l'alu-minium :

$$U_{DL} = 0{,}58 \pm 0{,}05 \text{ eV}.$$

Le mécanisme de l'élimination des lacunes n'est pas sensiblement modifié lorsque la concentration en impuretés varie de 10 à 200 p. p. m. ; dans ces limites, la présence des impuretés augmenterait plutôt la densité de dislocations d'un facteur 2.

Nous avons, d'autre part, étudié sur des fils recuits et refroidis len-tement l'augmentation de résistivité électrique que donne un allonge-ment plastique à la température ordinaire. Cet excès de résistivité provient des lacunes et des dislocations introduites par écrouissage. Nous avons pu séparer l'influence de ces deux catégories d'imperfec-tions sur la résistivité électrique.

Pour un aluminium pur à 99,997 p. 100 les lacunes ont une contri-bution :

$$\Delta\rho(\mu\Omega \text{ cm}) = 4 . 10^{-3}\ \varepsilon$$

et les dislocations :

$$\Delta\rho(\mu\Omega \text{ cm}) = 3{,}7 . 10^{-3}\ \varepsilon.$$

Ce dernier résultat, puisque nous connaissons l'effet de la déformation sur la densité de dislocations, nous donne l'influence des dislocations sur la résistivité électrique.

$$\Delta\rho(\mu\Omega \text{ cm}) = 2{,}3 . 10^{-14}\ \rho_D.$$

Pour une même déformation, la résistivité due aux dislocations est accrue par la présence d'impuretés. Ces dernières augmenteraient don[c]

la densité de dislocations introduites par allongement plastique. La densité de dislocations serait alors deux fois plus élevée pour un aluminium contenant 200 p. p. m. d'impuretés que pour un aluminium de zone fondue (10 p. p. m.).

Après une trempe rapide à l'eau, l'excès de résistivité ne s'élimine que partiellement à la température ordinaire. La résistivité rémanente est trop importante pour pouvoir être interprétée par des déformations de trempe. Les lacunes précipiteraient alors en petites cavités le long des dislocations. Ces cavités, si leur dimension est faible, présentent une résistivité électrique importante et leur présence peut expliquer que la limite élastique d'un fil d'aluminium monocristallin soit six ou sept fois plus élevée après une trempe à l'eau qu'après un refoidissement lent. L'élimination des lacunes après une trempe à l'air se ferait alors par diffusion des dislocations.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Ph. Albert. — Thèses (Laboratoire de Vitry). *Ann. Chim.*, 1956, **13** A, série 1, 827.
(2) Ph. Albert et J. Le Hericy. — *Comptes Rendus*, 1956, **242**, 1612.
(3) Ph. Albert. — *Inst. Int. Froid. Congrès de Louvain*, 1956, annexe 2, 41.
(4) L. Beaujard et P. Lacombe. — *Journ. Inst. Metals*, 1947, **74**, 1108.
(5) A. Berghezan. — *Thèse Paris* (Laboratoire de Vitry), 1952, n° 385.
(6) T. H. Blewitt, R. R. Coltman et J. K. Redman. — Bristol Conference on defects in crystalline solids. London. Physical Society.
(7) F. J. Bradshaw et S. Pearson. — *Phil. Mag.*, 1956, **1**, 812.
(8) F. J. Bradshaw et S. Pearson. — *Phil. Mag.*, 1957, **2**, 570.
(9) T. B. Broom et R. K. Ham. — Symposium on vacancies and other point defects in metals and alloys. Inst. of Metals, 1958. *Monograph and Report Series*, n° 23, 41.
(10) M. Caron. — *Thèse* (Laboratoire de Vitry). Publ. Scient. et Techn., Ministère de l'Air, 1957, n° 328.
(11) M. Caron. — *Inst. Int. Froid. Congrès de Louvain*, 1956, annexe 2, 51.
(12) G. Chaudron. — *Inst. Int. Froid. Congrès de Louvain*, 1956, annexe 2, 39.
(13) A. H. Cottrell. — Symposium on vacancies and other point defects in metals and alloys. Inst. of Metals, 1958. *Monograph and Report Series*, n° 23, 1.
(14) A. H. Cottrell. — *Dislocations and plastic flow in crystals*. Oxford, 1953, 149.
(15) A. H. Cottrell et B. A. Bilby. — *Proc. Phys. Soc.*, 1949, **62** A, 49.
(16) P. Coulomb et J. Friedel. — *Dislocations and mechanical properties of crystals*, Wiley, N. Y., 1957, 555.
(17) C. Crussard. — *Métaux et Corrosion*, 1950, **75**, 203.

(18) D. L. Dexter. — *Phys. Rev.*, 1956, **103**, 107.
(19) M. J. Druyvestein et J. A. Manintveld. — *Nature*, 1951, **168**, 868.
(20) J. D. Eshelby. — *Proc. Roy. Soc.*, 1957, **241**, 376.
(21) J. Friedel. — *Les Dislocations*. Gauthiers-Villars, Paris, 1956.
(22) F. G. Fumi. — *Phil. Mag.*, 1955, **46**, 1007.
(23) S. Harper. — *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 709.
(24) H. B. Huttington. — *Phys. Rev.*, 1953, **91**, 1092.
(25) H. B. Huttington et F. Seitz. — *Phys. Rev.*, 1942, **61**, 315 et 325.
(26) J. W. Kauffman et J. S. Koehler. — *Phys. Rev.*, 1952 [2], **88**, 149.
(27) J. W. Kauffman et J. S. Koehler. — *Phys. Rev.*, 1955, **97**, 555.
(28) A. D. Le Claire. — *Acta Met.*, 1953, **1**, 438.
(29) C. H. Li, J. Washburn et E. R. Parker. — *Trans. A. I. M. E.*, 1953, **197**, 1223.
(30) D. K. C. MacDonald et K. Mendelsohn. — *Proc. Roy. Soc.*, 1950, **202** A, 103.
(31) R. Maddin et A. H. Cottrell. — *Phil. Mag.*, 1955, **46**, 735.
(32) J. A. Manintveld. — *Nature*, 1952, **169**, 623.
(33) A. Merlini et A. Guinier. — *Acta Met.*, 1957, **5**, 406 et 1958, **6**, 19.
(34) J. Molenaar et W. M. Aarts. — *Nature*, 1950, **166**, 690.
(35) F. Montariol. — *Inst. Int. Froid. Congrès de Louvain*, 1956, annexe 2, 63.
(36) F. Montariol, R. Reich, Ph. Albert et G. Chaudron. — *Comptes Rendus*, 1954, **238**, 815.
(37) G. Panseri, F. Gatto et T. Federighi. — *Acta Met.*, 1957, **5**, 50.
(38) R. H. Pry et R. W. Henning. — *Acta Met.*, 1954, **2**, 318.
(39) A. Seeger et H. Stehle. — *Zeit. Phys.*, 1956, **102**, 542.
(40) F. Seitz. — *Imperfections in nearly perfect crystals*. Wiley, N. Y. 1952, 71.
(41) F. Seitz. — *Théorie moderne des solides*. Masson, Paris, 1949, 599.
(42) O. D. Sherby, R. L. Orr et J. E. Dorn. — *Journ. of Metals*, 1954, **6**, 71.
(43) J. Takamura. — *Metal. Phys.*, 1956, **2**, 112.
(44) C. S. Taylor, L. A. Willey, D. W. Smith et J. D. Edwards. — The properties of High Purity Aluminium. *Metal and Alloys*, 1938, **9**, 189.
(45) M. Wintenberger. — *Comptes Rendus*, 1956, **242**, 128.
(46) M. Wintenberger. — *Inst. Int. Froid. Congrès de Louvain*, 1956, annexe 2, 71.
(47) M. Wintenberger. — *Comptes Rendus*, 1957, **244**, 2716.
(48) M. Wintenberger. — *Comptes Rendus*, 1957, **244**, 2800.
(49) M. Wintenberger. — *Rev. Métal. Franç.*, 1957, **12**, 942.
(50) M. Wintenberger. — Symposium on Vacancies and other point defects in metals and alloys. Inst. of Metals, 1958, *Monograph and Report Series*, n° 23. Discussion de l'article de A. H. Cottrell, 201.
(51) C. Zener. — *Imperfections in really perfect crystals*. Wiley, N. Y., 1952, 289.

Imprimé avec les *Annales de Physique*. *Le Gérant :* G. Masson

Dépôt légal : 1960, 3e trimestre, n° d'ordre 3380, Masson et Cie, éditeurs, Paris
Printed in France. Imprimerie Barnéoud S. A. (31.0566), Laval, n° 4151. — 9-1960

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES SOURCES DE LUMIÈRE DANS L'ULTRAVIOLET LOINTAIN ET APPLICATION A L'ANALYSE SPECTROCHIMIQUE [1]

Par Germaine BALLOFFET

INTRODUCTION

La spectroscopie d'émission dans l'ultraviolet lointain qui est la région s'étendant de 2 000 à 500 Å environ, est un chapitre de la physique dont l'intérêt n'est plus à démontrer et il suffit de citer des noms comme ceux de Lyman, Schumann, Millikan, Bowen, Edlén, etc. pour évoquer des travaux devenus classiques.

Mais si les recherches sur l'identification de raies et de termes spec-traux sont nombreuses dans ce domaine spectral caractéristique des grandes énergies d'excitation, l'étude des sources de lumière fournissant ces intéressantes données spectrographiques est assez limitée bien qu'il soit évident que le problème des sources soit essentiel dans l'ultraviolet lointain.

Parmi les différents types de sources utilisables, les décharges électriques dans le vide offrent beaucoup d'intérêt : au point de vue pratique elles émettent dans l'ensemble un spectre de raies d'ions de haut degré d'ionisation présentant des analogies avec les spectres solaires obtenus à bord de fusées atteignant les plus hautes couches de l'atmosphère mais elles peuvent également fournir un spectre continu intense et un spectre de rayons X. D'autre part, les données spectrographiques, tout comme une étude d'ordre électrique, peuvent apporter des renseignements sur le mécanisme de ces décharges et les propriétés physiques du plasma. On verra par ailleurs que les spectres de raies émis par les

(1) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences physiques et soutenue le … octobre 1990 devant la commission d'examen.

étincelles dans le vide peuvent être utilisés pour l'analyse spectrochimique d'émission dans les cas où les sources habituellement employées dans ce domaine donnent des résultats médiocres.

Ce travail apporte donc quelques données relatives aux sources d'ultraviolet lointain ; il comporte trois parties bien distinctes :

1) Dans la première partie, nous faisons une étude expérimentale de deux types d'étincelles condensées dans le vide mis au point au laboratoire et constituant une source de lumière stable, reproductible, donnant un spectre s'étendant jusqu'à la limite de l'ultraviolet (domaine des rayons X).

2) Dans la deuxième partie, nous montrons que l'application des décharges condensées dans le vide à l'analyse spectrochimique offre un grand intérêt et que cette méthode d'analyse propre à l'ultraviolet lointain est valable pour de nombreux éléments. Nous décrirons les nombreux dosages qui ont été réalisés et nous discuterons les résultats obtenus.

3) Enfin le spectre des décharges condensées dans le vide témoignant d'un milieu de haut degré d'ionisation où la température est certainement très élevée, nous faisons dans la troisième partie une tentative de détermination d'une température d'équilibre en supposant qu'elle s'établit très rapidement. On sait, en effet, qu'à partir de l'hypothèse d'une température effective définissant les concentrations ioniques dans chaque état quantique, on peut déterminer par des mesures d'intensités relatives des raies spectrales cette température dite « d'excitation ».

PREMIÈRE PARTIE

Description et étude des décharges condensées dans le vide.

L'ultraviolet dit « lointain », c'est-à-dire la région spectrale qui s'étend au-dessous de la limite de transparence de l'oxygène (1 800 Å), est maintenant bien exploré et les différentes techniques que son étude nécessite ont été beaucoup perfectionnées.

Nous ne citerons ici que les articles de mise au point les plus récents sur ces techniques : celui de Inn (36) qui insiste sur les derniers perfectionnements et celui de Romand et Vodar (51) où l'on trouve la liste des ouvrages d'ensemble sur l'ultraviolet lointain.

Nous n'insisterons donc pas ici sur les techniques employées et nous décrirons brièvement l'appareillage utilisé pour nos recherches qui ont été faites dans le domaine spectral : 2 000-500 Å.

I. — Appareillage utilisé.

1) **Le spectrographe.** — Nous avons utilisé un spectrographe à vide conçu par MM. Romand et Vodar (52) et entièrement mis au point au laboratoire, comportant un réseau concave de 1 m de rayon de courbure en incidence normale. Ce réseau américain (firme Bausch and Lomb) a 1 200 traits par mm et est blazé pour 800 Å. Nous avons également utilisé des réseaux identiques mais blazés pour 1 700 Å, fournissant dans la région de concentration un spectre du second ordre intense.

Le spectrographe peut être équipé soit avec un dispositif d'enregistrement photographique (film commercial sensibilisé avec du salicylate de sodium dissous dans de l'alcool méthylique) soit avec des récepteurs photoélectriques associés à des fentes sélectionnées transmettant le rayonnement ultraviolet à des écrans fluorescents (salicylate de sodium déposé sur un support). Ce spectrographe fournit un spectre s'étendant de 3 000 à 500 Å, limité côté grandes longueurs d'onde par l'extrémité du châssis photographique et côté courtes longueurs d'onde par la chute du pouvoir réflecteur du réseau en incidence normale. La dispersion varie de 8,1 Å/mm à 500 Å jusqu'à 7,5 Å/mm à 2 000 Å.

Le pouvoir de résolution pratique de l'appareil est tel que l'on sépare parfaitement par exemple une raie de O_{II} à 833,326 Å d'une raie de O_{II} à 833,742. On peut considérer que deux raies distantes de 0,25 Å sont également résolues ce qui donne un pouvoir de résolution : $\frac{\lambda}{\delta\lambda} = 4\,000$. L'angle d'incidence est en réalité de 10° (incidence dite « normale ») et l'astigmatisme n'est pas négligeable : il varie de 3,2 mm à 600 Å à 12 mm à 2 900 Å.

2) **Alimentation électrique des décharges condensées dans le vide.** — Le générateur utilisé dans la majeure partie de nos expériences (générateur I) était de type industriel et comportait un transformateur pouvant donner une tension de 22,5 kV redressée par un kénotron et utilisée pour charger une batterie de condensateurs dont chaque élément avait une capacité de 0,25 μF. La capacité maximum réalisable était de 2 μF et par suite l'énergie maximum disponible de l'ordre de 500 joules. La self résiduelle du circuit donnée par des mesures oscillographiques était de l'ordre de 2,3 μH. Le circuit de décharge comportait un éclateur dans l'air utilisé en série avec l'étincelle dans le vide lorsque le type de décharge le nécessitait. Cet éclateur était commandé électriquement à l'aide d'un électro-aimant et appliquait la tension sur l'électrode dans le vide à une fréquence de 1, 1/2 ou 1/4 selon la capacité déchargée.

Pour des essais où l'énergie instantanée dépensée dans l'étincelle

devait être plus élevée, ce qui revenait à avoir un facteur $\frac{C}{L}$ le plus gran
possible, nous avons dû utiliser une capacité de plus grande valeur
inductance extrêmement faible (tout en restant dans le même domain
de tensions).

On a ainsi réalisé une alimentation type laboratoire (générateur II
comportant un circuit de charge classique avec un transformateur don
nant 15,5 kV au maximum, un kénotron et une batterie de 16 conden
sateurs en parallèle ayant chacun une capacité de 0,5 μF et une induc
tance propre de 0,029 μH. L'énergie électrique maximum disponibl
était ainsi de l'ordre de 900 joules, la valeur maximum de la capacit
étant de 8 μF ; la self totale résiduelle du circuit n'était que de 1,8 μH

Il n'était pas possible d'inclure dans le circuit de décharge un écla
teur en série et la décharge des condensateurs était commandée manuel
lement en déclenchant une étincelle auxiliaire alimentée par le généra
teur I.

3) **Exploitation des résultats.** — *a*) **Récepteur photographique.** — Le
spectres obtenus sur des films ont été enregistrés avec un microphoto
mètre Chalonge et Lambert de façon à obtenir la densité optique de
raies étudiées en prenant le logarithme du rapport des déviations d
spot du galvanomètre pour le fond de plaque (lumière diffusée sur cha
que spectre) et pour la raie considérée.

b) **Récepteur photoélectrique.** — Le signal donné par chaque multipli
cateur d'électrons était transmis par un étage de liaison à couplag
cathodique à un amplificateur de gain 100 puis à un intégrateur d
Miller (condensateur d'intégration 0,5 μF) ; les circuits utilisés ayan
des caractéristiques linéaires, les lectures données par l'appareil d
mesure (voltmètre) étaient proportionnelles à l'intensité des raies obser
vées. Nous contrôlions le signal à la sortie de l'amplificateur avec u
oscillographe Tektronix 545 (largeur de bande 20 MC).

II. — Description des étincelles.

Nous décrirons dans ce travail, dont le but essentiel est d'obtenir e
d'utiliser des spectres d'ions de degré d'ionisation élevé, deux types d
décharges condensées dans le vide mettant en jeu de grandes énergie
instantanées. Nous rappellerons au préalable l'emploi de la premièr
source fonctionnant dans le vide : l'étincelle de Millikan.

1) **Étincelle de Millikan.** — La source dont le principe est le plu
simple et utilisée depuis longtemps est l'étincelle condensée dans le vid
entre deux électrodes métalliques dite « étincelle de Millikan ».

Elle ne se produit que lorsqu'on crée entre les électrodes des champs lectriques de l'ordre de 500 000 V/cm, ce qui correspond pour les tenions utilisées couramment à une distance entre les électrodes inférieures u millimètre.

Par suite de sa faible hauteur, elle est d'emploi fort incommode en pectrographie et en outre instable et peu reproductible, l'écartement es électrodes variant trop rapidement par suite de l'usure.

On a réalisé au laboratoire quelques spectres d'étincelles de Millikan titre de comparaison avec les sources d'étincelles condensées décrites lus loin. Le spectre 1 de la figure 1 correspond à 50 étincelles de Millian obtenues en déchargeant une capacité de 2 μF (tension de charge de 2,5 kV) entre les électrodes distantes de moins de 0,5 mm.

Cette source a été très utilisée en spectroscopie d'émission pour l'idenification des raies des ions de haut degré d'ionisation, dans diverses égions spectrales. Dès 1924 Bowen et Millikan avaient étendu jusqu'à 36 Å le spectre des 20 premiers éléments jusqu'au cuivre inclus (9) andis que E. et L. Bloch étudient les spectres d'arc et d'étincelle du fer t identifient les raies d'émission jusqu'à 365 Å (6) (7). Edlén a donné es spectres d'émission jusqu'à quelques dizaines d'angströms de nomreux éléments : O, C, N, Be, B, Li (16).

2) **Étincelle glissante. —** L'étincelle glissante constituée par es électrodes métalliques en contact avec un support semi-conduceur ou isolant a la propriété étudiée en particulier par Fünfer (26) de e produire dans l'air à la pression atmosphérique sur une grande longueur d'isolant (plusieurs centimètres) avec des potentiels modérés quelques kilovolts).

On a montré expérimentalement (66) que cet avantage de l'étincelle lissante sur l'étincelle ordinaire, dû à l'abaissement du potentiel disuptif par l'interposition du support entre les deux électrodes, se mainient dans le vide. Il est ainsi possible de travailler avec des tensions lus faibles ou et surtout avec des écartements d'électrodes beaucoup lus grands. En effet, le champ disruptif est de 10 à 20 fois plus faible ue celui nécessaire à l'étincelle de Millikan.

Le premier type d'étincelle glissante utilisé était constitué de deux lectrodes fixées dans la gorge d'un bâtonnet cylindrique en carbone ggloméré (résistance électrique) puis en alumine. Cette disposition est chématisée sur la figure 2 *a*. Nous avons ensuite réalisé des étincelles lissantes de disposition beaucoup plus simple et de réglage rapide ig. 2 *b* et *c*) où l'étincelle glisse sur la paroi intérieure du support qui la forme d'un fragment de tube cylindrique ; ce dernier comporte une ente latérale pour l'observation de la décharge. Lorsqu'on veut étudier es substances non conductrices, on peut les réduire en poudre et les omprimer dans le trou axial des électrodes conductrices (fig. 2 *d* et *e*).

On a toujours utilisé comme support l'alumine, corps réfractaire et d bonne résistance mécanique, sauf dans des études systématiques d supports dont on parlera plus loin.

Les spectres obtenus avec un support d'alumine et des électrode d'acier et d'aluminium respectivement sont donnés sur la figure 1 en et 3. Ils correspondent à 50 décharges successives d'une capacité 2 μF chargée sous 22,5 kV avec un écartement d'électrodes de l'ordr de 2 mm (disposition de la fig. 2 *b*).

Ce type de décharge a été utilisé avec une disposition analogu à celle de la figure 2 *e* et u support de porcelaine par Bo kasten (8) pour obtenir en parti culier le spectre des ions C_{III} C_{IV} dans la région 9 950-1 900 Å le spectre du carbone fourni pa une telle source étant très in tense et ayant des raies moin élargies par effet Stark que dan le cas de l'étincelle de Millikan Par ailleurs, les décharges éle triques sur isolants dans un vid très poussé et avec des tension très élevées, ont été étudiées pa Gleichauf (30) pour tenter d'in terpréter le mécanisme de la pr décharge et de la rupture.

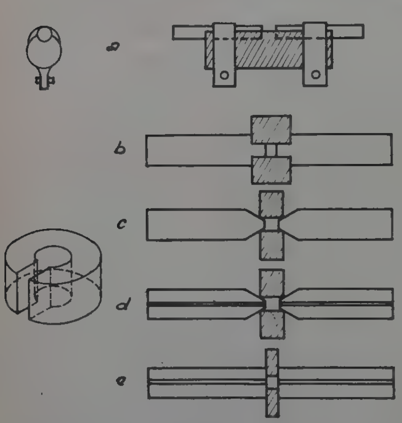


Fig. 2. — Disposition du support et des électrodes des étincelles glissantes.

3) **Étincelle dans le vide initiée.** — Un autre moyen d'abaisser potentiel disruptif dans le vide est d'ioniser par la décharge d'une étir celle auxiliaire l'espace compris entre les électrodes. Nous avons réali une source à trois électrodes basée sur ce principe (53). L'étincel d'amorçage est une étincelle glissante qui se produit entre les électr des concentriques A et C (la cathode C est au potentiel 0) séparées pa le cylindre d'alumine P (en haut de la fig. 3). La troisième électro est l'anode A′ qui constitue avec C l'étincelle principale. Le matéria des électrodes A et C est en principe indifférent (on prend l'acier po des raisons pratiques). L'étincelle d'initiation est réalisée par la décharg d'une capacité assez faible C_1 (en général 0,25 μF) chargée sous u tension inférieure à 20 kV et déchargée à l'aide de l'interrupteur I q règle le rythme des étincelles (toutes les 2 ou 4 secondes). L'anode A′ e reliée directement à la capacité C_2 chargée sous une tension maximu de 22,5 kV. La valeur de C_2 est variable selon le spectre que l'on ve obtenir (voir p. 1251) mais de toute façon on utilise une capacité élev (valeur maximum : 8 μF).

La décharge de la capacité C_2 a lieu chaque fois que l'espace compr

entre l'initiateur A-C et l'anode A′ est ionisé par l'étincelle d'amorçage. On considère habituellement que l'ionisation des atomes des gaz résiduels (pression 10^{-5} mm Hg) suffit à amorcer la décharge principale mais Flynn (25) a proposé dans le cas d'un tube à rayons X une théorie différente du mécanisme de la décharge, théorie basée sur la production à la cathode d'un jet de vapeur se déplaçant vers l'anode sous l'action du champ. De toute façon, le fonctionnement de l'étincelle est peu perturbé par la pression et on n'observe pas de variation notable pour des pressions comprises entre 10^{-3} et 10^{-5} mm Hg. On a vérifié également que l'initiateur étant placé un peu au-dessus de la fente d'entrée F du spectrographe (fig. 3) aucune raie d'émission étrangère à l'anode n'apparaît dans le spectre. Par suite cette disposition de l'étincelle n'utilise qu'une seule électrode du matériau dont on veut obtenir le spectre (anode A′) et la décharge est observée latéralement suivant un axe passant à quelques millimètres de l'extrémité de A′.

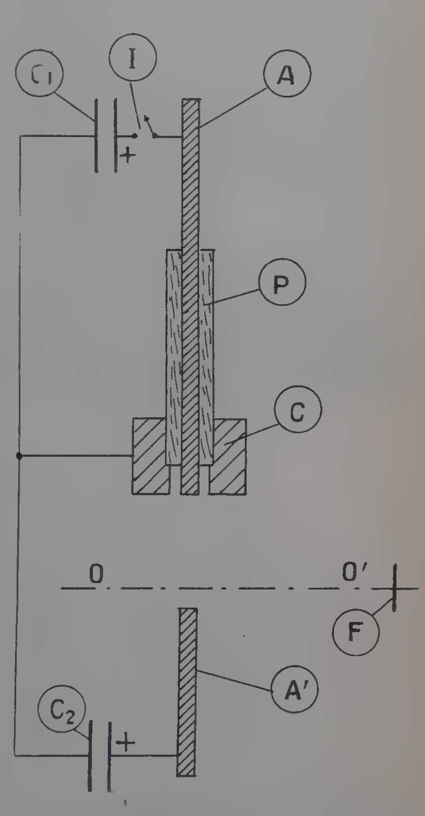


Fig. 3. — Disposition des électrodes pour la production d'étincelles initiées.

Lorsque la décharge principale s'établit, une étincelle très brillante apparaît à l'extrémité de A′ alors qu'aucune luminosité notable ne se développe au niveau de A-C ; l'aspect de la décharge n'est que peu modifié par l'écartement de C et A′ et on peut travailler avec des distances de plusieurs centimètres.

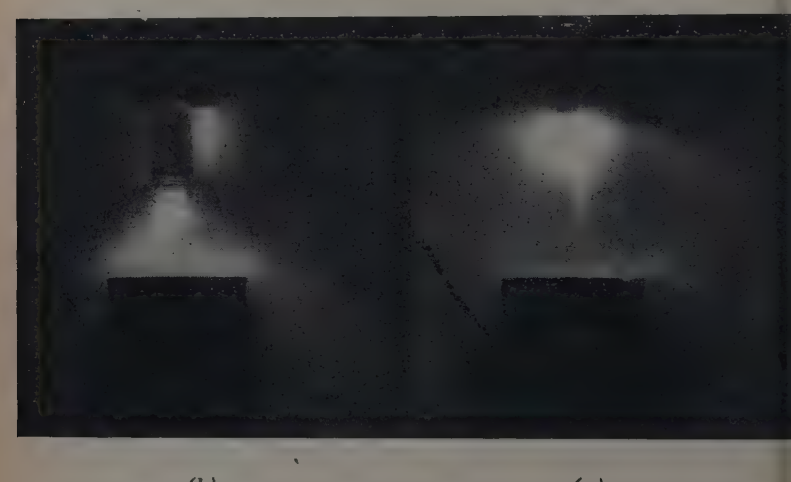
La figure 3 *bis* représente l'aspect de deux décharges de ce type :

en *a* l'anode en acier de 3 mm de diamètre est située à 23 mm de l'initiateur ;

en *b* l'anode est en aluminium pur, rempli de poudre et a 6 mm de diamètre.

On donne à titre d'exemple deux spectres obtenus avec 50 décharges

de ce type (spectres 4 et 5 de la figure 1), la capacité étant de 2 μF et le potentiel de A′ de 22,5 kV. Le spectre 4 correspond à une anode en acier, le spectre 5 à une anode en aluminium distantes de 9 mm de l'initiateur



(b) (a)

Fig. 3 *bis*.

III. — Emission dans l'ultraviolet lointain. Caractéristiques du spectre des étincelles condensées dans le vide

1) **Spectres obtenus.** — Les trois types d'étincelles condensées dans le vide décrits donnent un spectre d'atomes très ionisés de degrés d'ionisation tels que les énergies correspondantes varient de 20 à 300 eV environ pour l'énergie électrique couramment utilisée de l'ordre de 500 joules (2 μF-22,5 kV). Précisons que l'on calcule l'énergie nécessaire à l'obtention d'une raie en ajoutant les énergies d'ionisation intervenant jusqu'au degré observé et l'énergie d'excitation du niveau considéré.

Citons quelques ions dont de nombreuses raies sont visibles sur les spectres :

— les ions de carbone de C_{II} à C_{IV} inclus,
— les ions d'azote de N_{II} à N_{V},
— les ions d'oxygène de O_{II} à O_{VI},
— les ions de silicium de Si_{II} à Si_{IV},
— les ions d'aluminium de Al_{II} à Al_{IV},
— les ions du fer Fe_{III} et Fe_{V}, etc.

Planche I

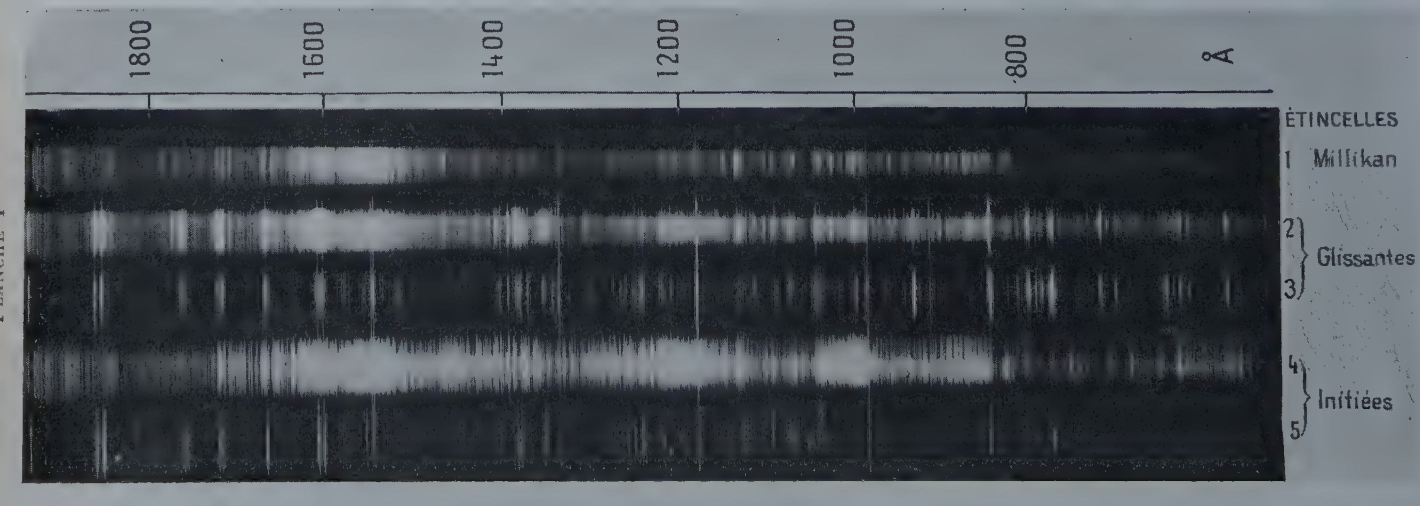
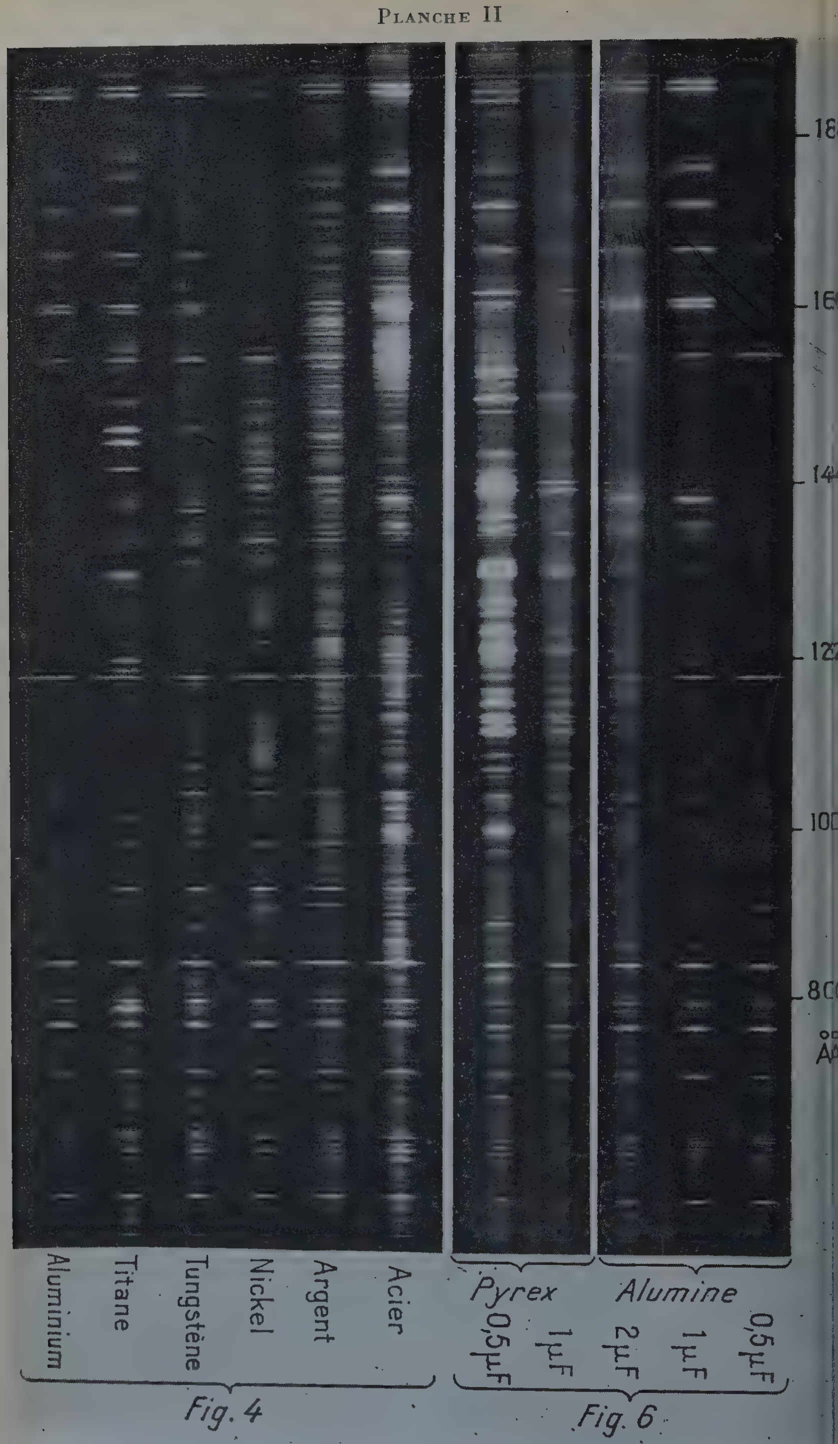


Fig. 1. — Spectres d'étincelles dans le vide.

PLANCHE II



Spectres d'étincelles glissantes avec des électrodes de divers métaux.

Spectres obtenus avec les électrodes dans un tube capillaire.

En particulier les raies demandant la plus grande énergie, visibles lans le spectre des deux types d'étincelles condensées (glissantes et nitiées) sont le premier doublet de la série principale de l'oxygène onisé 5 fois O_{VI} (1 032-1 038 Å) correspondant à une énergie de 306 eV ou, lorsqu'on introduit du chlorure d'ammonium dans l'étincelle, les aies analogues du chlore ionisé 6 fois Cl_{VII} (801-813 Å) correspondant à une énergie de 327 eV. Par contre, le doublet de raies analogues du luor VII (883 891 Å) n'est observé (en présence de fluorine dans l'étincelle) que dans le cas de la décharge initiée (pour la même énergie nstantanée de 500 joules). Ces raies requièrent une énergie de 487 eV et semblent donc correspondre à la limite d'énergie disponible pour l'ionisation (avec les générateurs utilisés). On peut donc dire que cette énergie est équivalente à 400 eV dans le cas de l'étincelle glissante alors qu'avec l'étincelle initiée elle est supérieure à 500 eV ; le rendement de cette dernière serait donc supérieur à celui de l'étincelle glissante.

D'autre part la comparaison des spectres fournis par l'étincelle glissante et l'étincelle initiée avec des électrodes d'acier (spectres 2 et 4 de la figure 1) montre encore l'existence d'un fond continu et de raies diffuses dans le cas de l'étincelle glissante alors que les raies plus fines et plus nombreuses se détachent mieux sur le fond plus faible dans le cas de l'étincelle initiée.

Cette remarque et la précédente concernant les énergies utilisables pour l'ionisation suggèrent déjà de notables différences dans les plasmas des deux types de décharge. Il est connu qu'un plasma très dense est peu ionisé et inversement, il est donc naturel de penser que l'étincelle glissante (disposition de la figure 2 *b*) réalise un plasma plus dense que l'étincelle initiée ce qui est lié à la disposition des électrodes plus rapprochées (écartement 2 ou 3 mm) et entourées par le support. Cette constatation justifie déjà en grande partie le choix de l'un ou l'autre des deux types de sources selon le spectre que l'on veut obtenir.

Par ailleurs, l'importance du fond continu est liée au matériau des électrodes et la différence entre les spectres obtenus avec des électrodes d'acier ou d'aluminium est nette. On donne à titre de comparaison sur la figure 4 les spectres d'étincelles glissantes sur support d'alumine obtenus dans des conditions identiques mais avec des électrodes de métaux très divers : acier, argent, nickel, tungstène, titane et aluminium. Les raies communes à tous les spectres appartiennent à l'azote, l'oxygène, le carbone, le silicium et l'aluminium (support d'alumine).

Les spectres de raies les plus riches sont tout d'abord celui du fer (nombreuses raies de Fe_{III} et Fe_{V}), puis du cuivre et de l'argent, tandis que le tungstène, le titane et l'aluminium émettent un nombre de raies limité (en particulier le spectre de l'aluminium ne comporte qu'une douzaine de raies de $Al_{II, III \text{ et } IV}$ entre 1 000 et 2 000 Å). On a obtenu un spectre continu notable avec des électrodes de cuivre et d'argent, un peu moins intense qu'avec des électrodes d'acier, puis le continu

est déjà très faible avec du nickel et du tunsgtène, et inexistant ou rédui à l'élargissement des raies intenses des séries de l'ion le plus abondan avec de l'aluminium (Al_{III}) ou du titane (Ti_{IV}).

Rappelons ici que l'émission d'un spectre continu par un plasma es généralement interprétée comme un phénomène de recombinaison élec tronique (continus de limites de séries de raies) et de freinage électro nique. Les calculs relatifs à l'émission du continu dans la théorie clas sique (24) montrent que cette émission dépend directement du nombr d'électrons et du nombre d'ions présents dans le plasma et est égale ment liée au numéro atomique de l'élément. Autrement dit, la natur du matériau constituant les électrodes joue un rôle essentiel puisqu'ell conditionne le nombre d'ions et d'électrons produits avec une énergi donnée. Le cas d'électrodes d'acier et d'aluminium est relativemen simple car un atome de fer avec huit électrons d'extraction facile (si électrons *d* et deux électrons *s*) peut en libérer beaucoup plus qu'u atome d'aluminium avec un électron *p* et deux électrons *s*. D'autre part il semble qu'avec une décharge assez énergique les propriétés de vapo risation facile de l'aluminium par rapport au fer n'interviennent plu mais qu'au contraire il y ait avec l'aluminium arrachement mécaniqu de grosses particules qui ne participent pas à l'émission. Il est éviden toutefois que, si un métal est très difficilement vaporisable comme l tungstène, le plasma peut être insuffisamment dense et le spectr continu faible.

Mais le mécanisme qu'on vient d'évoquer ne paraît pas explique tous les aspects des résultats expérimentaux. En effet, outre les résul tats globaux rappelés, le fond continu présente les particularités su vantes : quand l'intensité de la décharge croît, le continu apparaî concentré dans la région où les raies sont nombreuses ou intenses tandi que certaines raies (spectre de Fe_{III} par exemple) deviennent à la foi moins intenses et moins fines. Ceci est probablement lié à l'existenc d'un grand nombre de continus de limites de séries, beaucoup plu nombreux dans notre région, dans le cas du fer par exemple (nom breuses raies), que dans le cas de l'aluminium.

2) **Rôle du support de l'étincelle glissante.** — Le support joue, e ce qui concerne l'émission du fond continu, un rôle analogue à cel des électrodes en ce sens que les atomes le constituant pourront parti ciper à l'émission de continus de freinage ou de recombinaison selo leur nature et leur facilité d'évaporation par rapport au matériau de électrodes.

On a vu en comparant les spectres d'étincelles glissantes et initiées utilisant la même puissance électrique, que la présence du suppo enserrant les électrodes (disposition de la figure 2 *b*) favorise l'émissio d'un fond continu ; en effet, le rôle du support est tout d'abord d'enri chir le plasma de la décharge par ses ions propres et ce d'autant plu

u'il s'arrache ou se vaporise plus facilement, puis de confiner ce lasma par sa géométrie, ce facteur ne dépendant pas du matériau du upport.

D'autre part, les ions provenant du support participent aussi à l'émission d'un spectre de raies mais nous n'avons observé que les raies les lus intenses du spectre des ions dont la production est aisée avec énergie disponible. D'ailleurs, cette émission est également liée aux ropriétés mécaniques et thermiques du support. Un support d'aluine, tout comme des électrodes d'aluminium, ne favorise pas l'émission de continu et ne donne que les raies les plus intenses de l'aluinium III et la majeure partie du spectre de l'oxygène de O_{III} à O_{VI} d'où l'emploi de l'alumine dans presque toutes nos expériences). Cependant, nous avons utilisé accessoirement des supports de fluorine fondue ous vide lorsque nous voulions éliminer le spectre de l'oxygène (voir econde partie).

Signalons donc ici qu'avec la fluorine qui se vaporise plus facilement intensité du fond continu varie peu avec la nature des électrodes et este faible sauf avec l'acier ; le spectre de raies correspondant est un eu plus riche et comporte les raies intenses du calcium II, III et IV et u fluor II, III, IV et V. Avec un support peu résistant mécaniquement t thermiquement comme le verre, nous observons un fond continu otable et un spectre important du silicium, du bore et de l'oxygène cas du pyrex).

Il était intéressant d'étudier le cas extrême de supports en matière lastique et nous avons utilisé, à titre d'exemple, des supports en métarylate de méthyle, en polyéthylène et en polyéthylène fluoré (54).

Les spectres obtenus avec ces trois matériaux sont riches en raies du arbone comme on pouvait s'y attendre et le spectre des électrodes (acier) st beaucoup moins intense qu'avec un support d'alumine, et d'autant lus faible que le contact des électrodes avec le support est moins bon. e spectre du carbone étant pauvre (une trentaine de groupes de raies e C_{IV}, C_{III}, C_{II} et même C_{I} entre 800 et 1 500 Å), ces raies sont très tenses et très élargies mais le fond continu n'est important que dans cas du support en téflon. Un phénomène autre que la volatilisation u matériau du support est donc lié à l'émission du fond continu et il t vraisemblable d'appliquer aux ions émis par le support les remarues concernant l'émission de continus de limites et de continus de einage par les ions provenant des électrodes. On peut donc penser ue la possibilité d'émission de continu est conditionnée par le nombre raies de tous les éléments présents dans l'électrode qui émettent ns la région spectrale étudiée, autrement dit par la nature des ions uxquels les électrons pourront se recombiner.

Avec un support d'alumine, les variations d'intensité des raies des éments suivant la région d'émission dans l'étincelle ne sont pas très nportantes. Par contre avec les supports organiques elles sont plus

notables. Les raies du carbone sont émises avec une intensité sensible-ment uniforme sur toute la hauteur du spectre, c'est-à-dire sur une hauteur plus grande que la distance entre électrodes. Par contre les raies du silicium sont émises au voisinage des électrodes. Les raies du fer, tout en présentant des variations moins accusées, ont néanmoins une plus forte intensité sur les électrodes.

Remarquons qu'avec des supports de cette nature, la densité du plasma est certainement encore plus élevée que dans le cas de l'étincelle glissante sur alumine, de sorte que les degrés d'ionisation atteints ne sont pas très élevés et l'on observe le spectre intense des éléments dont les raies correspondent à une énergie modérée (exemple C_{IV} demandant 84 eV, O_{III} et O_{IV} de 50 à 100 eV, etc.).

On peut donc conclure que les supports en matière organique ne présentent d'intérêt que comme source de raies de forte intensité ; une telle source aurait peut-être une utilisation en photochimie.

3) **Émission d'un spectre continu.** — Les essais ci-dessus avec des supports organiques avaient pour but d'augmenter l'intensité du fond continu des spectres des étincelles glissantes. Les résultats étant médiocres et le rôle de la nature du support n'ayant pas été complètement élucidé, nous nous sommes intéressée au second facteur conditionnant l'émission de continu : la géométrie du support.

En modifiant un peu la disposition d'étincelle glissante de la figure 2 b on a réalisé une étincelle entre deux électrodes métalliques enfilées dans un tube capillaire (de 2 ou 3 mm de diamètre) selon le dispositif schématisé sur la figure 5 ci-contre (55).

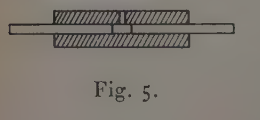


Fig. 5.

On voit que le plasma de la décharge va être confiné dans le tube capillaire dont la seule ouverture est le trou latéral de 1,5 mm permettant l'observation de la décharge perpendiculairement à l'axe.

Les spectres de la figure 6 sont obtenus avec des décharges entre électrodes d'acier distantes de plusieurs millimètres montées suivant ce dispositif ; les trois premiers spectres correspondent à un tube d'alumine (3 mm de diamètre), les deux derniers à un tube de verre (2 mm de diamètre). On a utilisé différentes valeurs de la capacité du circuit de décharge indiquées sur la figure. La tension de charge était de 22,5 kV et le circuit identique à celui qui alimente les étincelles glissantes du type habituel.

Notons immédiatement le rôle prépondérant de la capacité utilisée qui conditionne l'apparition du spectre continu. Celui-ci est très intense jusqu'à 1 000 Å et décroît ensuite progressivement jusqu'à 800 Å. Les raies du fer provenant des électrodes n'apparaissent pratiquement pas sauf les raies les plus intenses de Fe_{III} dans le cas de la capacité maximum. Les raies intenses, fines se détachant sur le fond (spectres corres-

ondant à l'énergie maximum) appartiennent au spectre du support : aies de l'oxygène de O_{III} à O_{VI} et de l'aluminium Al_{III} avec le tube 'alumine, raies de l'oxygène, du silicium $Si_{III \text{ et } IV}$, du bore B_{III} avec le ube de pyrex. En outre les raies provenant des impuretés, carbone, hosphore, soufre sont également intenses et fines. Remarquons que es trois valeurs de la capacité (1/2, 1 et 2 µF) donnent avec le tube l'alumine une variation dans l'émission spectrale très intéressante : vec une capacité de 2 µF le fond est intense et les raies fines comme n vient de le voir ; avec 1 µF le fond continu est beaucoup plus faible nais les raies sont presque toutes très élargies en particulier les dou- lets de la série principale de l'ion Al_{III} ; avec 0,5 µF les raies redevien- ent beaucoup plus fines et il n'y a pas de fond continu.

Les raies d'absorption sont nombreuses et leur nombre croît rapide- nent avec la capacité utilisée ; leur identification est difficile car les aies des spectres d'atomes neutres sont peu connues dans notre région pectrale. Notons cependant des raies d'absorption de l'hydrogène Lyman α et β) du silicium Si_{II} et de l'oxygène O_I vers 1 000 Å, ce qui nontre une absorption due à la vapeur du capillaire. On observe l'ailleurs deux raies d'absorption de l'aluminium Al_I avec le tube l'alumine.

Le fond continu étant, pour une même valeur de la capacité, beau- coup plus important avec le tube de pyrex qu'avec le tube d'alumine, n peut penser que la nature et le diamètre du capillaire jouent un grand rôle. Ainsi les densités du fond continu sont du même ordre avec, l'une part le tube d'alumine et une capacité de 2 µF et d'autre part le ube de verre et une capacité de 1 µF (fig. 6). Avec ce dernier et une apacité de 2 µF, le fond est encore plus intense mais la technique n'est plus appropriée car le tube éclate trop facilement.

Pour poursuivre cette étude, il faudrait donc augmenter simultané- ment la capacité déchargée et la résistance mécanique du tube capil- aire. Cette difficulté technique n'est cependant pas ce qui s'oppose à la réalisation d'une source de continu intense dans l'ultraviolet lointain mais il semble que la limitation en longueur d'onde due à l'absorption par les atomes des régions plus froides de la décharge soit très difficile à éliminer.

Cependant cette décharge est avec celle de Lyman la seule source de continu dans notre région spectrale (à l'exception du rayonnement émis par les électrons accélérés de grande énergie et du spectre continu des gaz rares) et elle est beaucoup plus commode que celle de Lyman qui utilise un capillaire qu'il faut remplir de gaz et dont le montage est délicat. Il faut cependant mentionner la source du type décharge de Lyman modifiée, utilisée par Garton (27) pour obtenir un spectre continu s'étendant dans l'ultraviolet lointain jusqu'à 350 Å.

4) **Rôle des paramètres électriques du circuit de décharge pour l'émission de l'étincelle condensée.** — L'apparition du spectre continu lors d'une décharge d'étincelle glissante utilisant une grande énergie instantanée a été discutée plus haut. On a également mentionné la nécessité d'employer une valeur élevée de la capacité pour obtenir un spectre continu avec le dispositif de la figure 5. Ces variations d'aspect et d'intensité dans le spectre étant notables ainsi que les variations d'intensité de nombreuses raies, nous avons entrepris (principalement en vue d'applications spectrochimiques) l'étude de ces phénomènes (2) en mesurant les variations de la densité optique de quelques raies intéressantes de divers éléments contenus à l'état de trace dans des électrodes d'acier ou d'aluminium lorsque les paramètres du circuit de décharge varient.

Nous avons utilisé le générateur I complété par l'adjonction dans le circuit de décharge d'une self variable de 28 à 550 μH environ. Les spectres ont été obtenus avec une étincelle glissante sur alumine montée suivant la disposition de la figure 2 *b* (écartement des électrodes : 2 mm). Nous donnerons d'abord les résultats obtenus avec des électrodes d'acier.

On a vu sur le spectre 2 de la figure 1 que le fond continu est déjà très important et s'étend jusqu'à 1 000 Å environ lors de décharges d'une capacité de 2 μF chargée sous 22,5 kV (la self résiduelle du circuit était, rappelons-le, de 2,3 μH environ). Au contraire avec une capacité plus faible (0,25 ou 0,5 μF) ce fond continu est pratiquement inexistant au-dessous de 2 000 Å mais on peut voir qu'il prend nettement naissance sur les électrodes, en particulier sur l'anode. En même temps, lorsque la capacité croît, les raies d'atomes très ionisés comme S_{VI}, P_V, O_{VI}, N_V et les raies de C_{III}, Fe_{III}, Fe_V diminuent rapidement d'intensité.

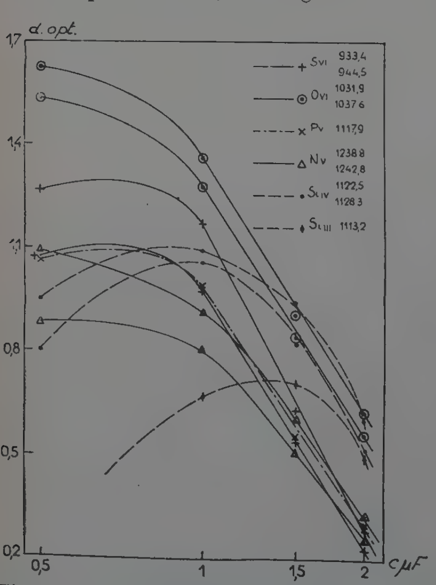


Fig. 7. — Variation de la densité optique des raies indiquées en fonction de la capacité.

Nous nous sommes intéressée à la variation de densité optique de quelques raies qui sont en général des raies « ultimes », définition qui sera précisée dans la seconde partie.

La figure 7 représente les ourbes de variation de densité optique des raies ultimes e S_{VI}, O_{VI}, P_{V}, N_{V} et de uelques raies de Si_{III} et Si_{IV} n fonction du logarithme de a capacité pour la self résiuelle du circuit et une tenion de 22 kV ; nous avons hoisi arbitrairement un emps de pose inversement roportionnel à la capacité ar cette loi correspond grossièrement à une énergie constante dépensée pour un spectre.

Remarquons que ces courbes s'aplatissent pour C = 0.5 μF pour les raies rès ionisées citées mais ne résentent pas de maximum net sauf dans le cas du siliium. Il semble cependant que cette valeur C = 0,5 μF oit voisine d'une valeur optimum. Signalons que l'on obtient une ariation inverse lorsqu'on utilise une self plus élevée (50 μH par xemple).

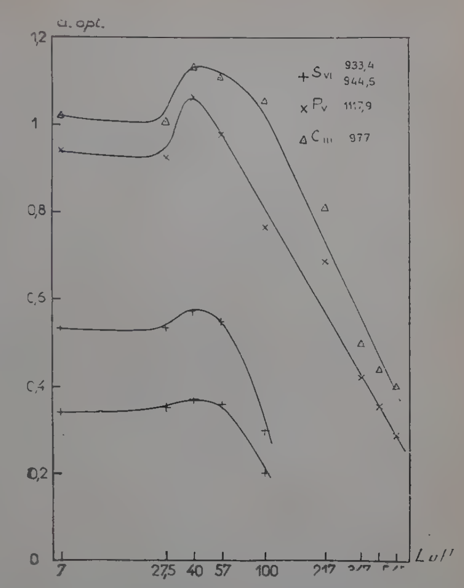


Fig. 8. — Variations de la densité optique des raies indiquées en fonction de la self (pour C = 2 μF).

Nous avons fait une étude parallèle en fonction de la self, avec un emps de pose constant. On retrouve une prédominance nette du fond ontinu pour les fortes tensions et capacités, sans self additionnelle. Ce ontinu disparaît très rapidement (vers 1 200 Å) dès que L atteint 100 μH. On a tracé (fig. 8) les courbes de variation des raies ultimes de S_{VI} et P_{V} t d'une raie de C_{III} pour une tension de 20 kV et une capacité de 2 μF. On observe pour les raies citées un maximum d'intensité pour des aleurs de self voisines de 40 μH. Au-dessous de cette valeur la densité ptique, nettement plus faible, varie peu, au-dessus elle décroît rapilement lorsque L augmente encore et d'autant plus vite que la raie lemande une plus grande énergie. Il semble donc qu'il existe pour haque raie une valeur optimum de la self du circuit de décharge. Les aies ultimes de O_{VI} (non représentées) nécessitent en effet une grande nergie et ont déjà totalement disparu pour L = 57 μH. En fixant la apacité à 1 μF (pour 20 kV) on obtient des courbes analogues où le naximum d'intensité se produit pour une valeur de self plus petite 30 μH environ).

Les variations de tension réalisables (de 15 à 45 kV) ne fournissent

pas de renseignements très intéressants. On observe un changement d'aspect du spectre, quand le fond continu apparaît, puis s'intensifie ; ce changement est analogue à celui observé en faisant varier la capacité et se manifeste pour une valeur de la tension qui dépend évidemment de la capacité et de la self du circuit.

L'examen de ces résultats conduit à admettre l'existence d'une énergie optimum pour l'émission d'une raie donnée et dépendant de l'énergie nécessaire pour l'obtention de cette raie. Lorsqu'on augmente l'énergie (augmentation de V ou de C ou diminution de L) au-dessus de cette valeur, il semble qu'une fraction beaucoup plus grande de l'énergie soit utilisée pour l'émission d'un spectre continu, au détriment du spectre d'étincelle dont les raies peuvent également être réabsorbées par le plasma dont la densité croît avec l'énergie. Cette conclusion est à rapprocher des résultats analogues obtenus par Wahr, McCormick et Sawyer (67) pour une étincelle à basse pression de type différent. De même, H. Meier (46) et H. Bartels et R. Beuchelt (3) se sont intéressés à l'augmentation du fond continu et à la diminution d'intensité des raies (domaine visible et proche ultraviolet) lorsqu'on augmente la tension aux bornes d'un arc à haute pression de vapeur de mercure et ces auteurs ont pu noter la puissance nécessaire pour obtenir le renversement des différentes raies étudiées.

Cette étude a été reprise systématiquement avec des électrodes d'aluminium toujours sur support d'alumine et les résultats obtenus sont très différents de ceux exposés ci-dessus pour le cas de l'acier. Ainsi avec l'énergie maximum fournie par le générateur, on obtient un spectre continu beaucoup plus faible, à peu près inexistant au-dessous de 1 550 Å, alors qu'avec des électrodes d'acier et des conditions identiques le spectre continu s'étendait jusque vers 1 000 Å. D'autre part, les courbes de variation de densité optique en fonction de C et de L pour les raies ultimes de S_{VI}, P_{V}, N_{V} et les raies de Si_{IV} sont des droites qui indiquent une croissance rapide lorsque C augmente (courbes à $C \times t$ constant) ou lorsque L diminue (courbes à t constant), résultats nettement différents (le sens de variation est même opposé en ce qui concerne la capacité) de ceux obtenus avec des électrodes d'acier. De même les raies de l'aluminium III augmentent d'intensité en même temps que C. Seul le doublet de raies ultimes de O_{VI} présente encore le même sens de variation que dans le cas de l'acier.

En résumé, l'existence d'une valeur optimum de l'énergie électrique instantanée différente pour les raies sensibles de chaque élément semble liée à la possibilité d'émission de continu, donc à la nature des électrodes d'après ce qui précède.

Le plasma de nos décharges comporte les ions du matériau de base des électrodes dans les états ionisés et excités correspondant aux transitions observées dans le spectre et les ions des éléments contenus à

'état de trace pour la plupart avec un seul électron sur la couche externe passant de l'état *p* à l'état *s* (voir deuxième partie). Une augmentation de l'énergie électrique instantanée à partir des valeurs optima trouvées pour les paramètres électriques conduira soit à une augmentation du nombre d'ions dans les états observés soit à un changement net de répartition de l'énergie entre les différents états, dû à une ionisation de degré supérieur. Il semble que le premier processus se produise par exemple dans le cas d'électrodes d'aluminium et le second dans le cas d'électrodes d'acier. Remarquons en outre que lorsque les séries des ions analogues aux alcalins ont été obtenues, il est difficile d'exciter avec une faible augmentation de l'énergie électrique les séries d'ions de degré supérieur, comme par exemple les raies de Al_{IV} qui restent toujours peu intenses, tandis qu'à partir du spectre de Fe_V on peut facilement ioniser davantage les atomes de fer et favoriser les recombinaisons avec des niveaux situés précisément dans la région spectrale étudiée, et ceci au détriment de l'émission des raies ultimes des éléments à l'état de trace.

La même étude n'a pas été faite systématiquement avec l'étincelle initiée, les résultats étant beaucoup plus classiques d'après l'observation des spectres. En effet dans la limite des énergies utilisées au laboratoire (maximum 900 joules) nous avons toujours observé avec une anode d'acier, l'apparition d'un continu faible localisé au voisinage de l'anode et dans les régions du spectre où les raies sont nombreuses et intenses, lorsqu'on augmente l'énergie instantanée de la décharge. D'ailleurs les raies intenses du spectre sont beaucoup moins élargies que dans le cas de l'étincelle glissante utilisant la même énergie électrique. En même temps que le continu apparaît, les raies les plus ionisées du spectre augmentent toujours d'intensité et une étude photoélectrique de la variation de l'intensité d'une raie ultime (S_{VI}) en fonction de la tension et de la capacité a montré une croissance linéaire avec la capacité (avec un faible changement de pente de la droite au-dessus de 1,5 μF) et une variation également linéaire en fonction de la tension jusqu'à 17 kV (avec un palier au-dessus de cette valeur). Par ailleurs on a vu que pour obtenir des raies d'halogènes d'intensité notable (fluor et chlore), l'énergie maximum était nécessaire et lorsqu'on diminue en particulier la capacité, le doublet de raies du chlore VII s'affaiblit notablement et celui du fluor VII disparaît tout à fait.

Les essais faits avec le générateur II ont donné des résultats analogues en particulier en ce qui concerne les halogènes et on peut noter en outre que les raies du fluor VII par exemple sont obtenues beaucoup plus facilement et sont plus intenses qu'avec l'énergie maximum du générateur I.

DEUXIÈME PARTIE

Possibilités d'analyses offertes par l'ultraviolet lointain.

Il est généralement reconnu que l'on peut déceler environ 70 éléments par les méthodes usuelles de l'analyse spectrochimique d'émission (31). Parmi les 20 éléments qui échappent à ces méthodes figuren les halogènes, les gaz rares, les gaz usuels (oxygène et azote) et certain métalloïdes comme le soufre, le phosphore et le carbone. D'une façon générale, les éléments difficiles à déceler ont des potentiels de premièr ionisation supérieurs à 10 eV (par exemple soufre : 10,31, phosphore : 11 oxygène : 13,55, azote : 14.48 eV) ; ils sont par suite difficiles à excite en présence de l'élément de base au moyen des sources usuelles. D plus leurs raies d'arc sensibles se trouvent généralement à des longueurs d'onde inférieures à 2 000 Å (32) (45), c'est-à-dire en dehor des limites d'utilisation de l'appareillage classique. Ces deux difficultés se trouvant éliminées avec les méthodes expérimentales décrite plus haut, il paraissait extrêmement désirable d'explorer les possibilité de dosage spectrochimique dans notre région spectrale avec l'étincell condensée.

Des métalloïdes comme le soufre, le phosphore, le carbone et des ga comme l'oxygène et l'azote ont au point de vue analytique un intérê considérable car ils existent comme impuretés dans un grand nombr de composés et principalement dans les métaux. C'est pourquoi nou nous sommes intéressée tout d'abord au dosage des métalloïdes (soufre phosphore, carbone) dans les aciers. De tels dosages avaient déjà ét faits à l'aide de raies situées au voisinage de 2 000 Å en utilisan comme source l'étincelle ordinaire dans un gaz transparent. L phosphore peut ainsi être dosé avec la raie 1 774,94 Å (P_I) jusqu' 0,005 p. 100 (5) et avec la raie 2 136,19 Å (P_I) jusqu'à 0,01 p. 100 (11) pour le soufre la raie 1 807,37 Å (S_I) permet d'atteindre 0,002 p. 100 (5) enfin la raie 2 296,86 Å (C_{III}) permet de doser le carbone jusqu' 0,06 p. 100 (12). Rappelons aussi que les appareils industriels à lectur directe utilisent pour l'analyse les raies suivantes, considérées comm raies ultimes C_I : 1 657, P_I : 1 774,9 et S_I : 1 807,3 (33) (39).

Mais toutes ces raies sont situées dans une région où le spectre d fer est très riche, le dosage est donc délicat et exige des appareils ayan un pouvoir de résolution élevé ; au contraire le spectre du fer est relativement peu riche entre 1 200 et 700 Å lorsqu'on choisit des condition d'excitation convenables et c'est là que l'on observe précisément l spectre du phosphore, du soufre et du carbone plusieurs fois ionisés.

I. — Dosage des métalloïdes dans l'ultraviolet lointain.

1) **Soufre, phosphore et carbone dans les aciers faiblement alliés.** — *a*) **Résultats obtenus par la méthode photographique.** — La technique de photométrie photographique que nous avons utilisée pour obtenir toutes les courbes de dosage, est classique ; on choisit dans la région spectrale où se trouve la raie d'analyse, une raie de référence du fer prise comme « étalon interne » et on porte en ordonnées le logarithme du rapport des déviations du microphotomètre pour la raie étalon et pour la raie de l'élément à doser soit δ ; en abscisses on porte le logarithme de la concentration. Précisons que les lectures des déviations du microphotomètre sont faites sans enregistrer car il est nécessaire de rechercher manuellement sur chaque raie avec un spot explorateur de petites dimensions, la région de densité optique maximum ; en effet la densité est variable sur la hauteur de la raie par suite de la dissymétrie de l'étincelle.

Nous ne ferons que rappeler ici nos premiers résultats déjà assez anciens relatifs au dosage d'aciers contenant de 0,45 à 0,04 p. 100 de carbone, de 0,11 à 0,012 p. 100 de soufre et de 0,063 à 0,009 p. 100 de phosphore.

Les courbes que nous avions obtenues (56) correspondaient aux raies suivantes : 977,026 (C_{III}), 950,669 (P_{IV}), 1 117,979 (P_{V}), 933,382 et 944,517 (S_{VI}) émises par une étincelle glissante sur alumine alimentée par un générateur différent de ceux utilisés ici.

Les concentrations limites décelables ont été évaluées à 0,005 p. 100 pour le soufre et le phosphore et 0,01 p. 100 pour le carbone, mais pour ce dernier la limite est imprécise à cause des impuretés inévitables qui en contiennent.

Il est difficile de comparer directement ces sensibilités à celles que l'on obtient avec les raies habituellement considérées comme raies ultimes car le spectre d'arc n'apparaît pas avec notre source.

Dans les conditions où l'on opérait les écarts entre les points expérimentaux et la courbe de dosage étaient inférieurs à 20 p. 100 de la concentration pour des teneurs de l'ordre de 0,05 p. 100.

Signalons également que le silicium est décelable à une teneur extrêmement faible car les raies de Si_{IV} (1 394-1 403 Å) dues vraisemblablement aux impuretés de l'alumine du support sont visibles même sur un spectre obtenu avec des électrodes de fer spectroscopiquement pur.

b) **Résultats obtenus par la méthode photoélectrique.** — L'utilisation de récepteurs photoélectriques associés à des circuits intégrateurs représentait une grande amélioration. Nous précisons donc ici la technique photométrique qui est la même pour toutes les courbes obtenues par cette méthode : le condensateur d'intégration est chargé pendant

10 décharges successives et la tension aux bornes est lue sur le voltmètre (on règle le gain de façon à atteindre à peu près la déviation maximum de l'appareil avec l'échantillon le plus concentré). On porte en ordonnées la somme de 5 lectures de cette sorte, ce qui revient à intégrer 50 étincelles.

Lorsqu'on veut corriger les erreurs dues aux variations d'émission de la source, on enregistre simultanément sur un autre canal les tensions correspondant à un multiplicateur d'électrons associé soit à une raie de l'élément de base, soit à la tache centrale (cette dernière étant affaiblie par absorption). Dans le cas où cette correction est effectuée, on porte en ordonnées le rapport des deux moyennes de lectures en unités arbitraires.

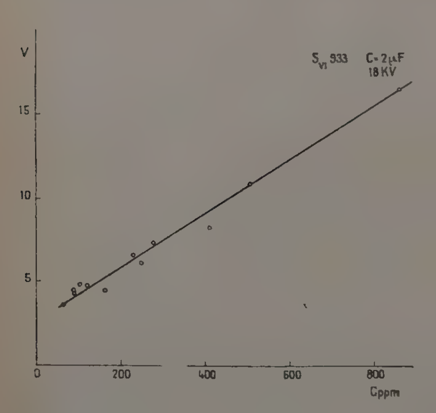


Fig. 9.— Dosage du soufre dans les aciers par la méthode photoélectrique.

Les lectures faites sur le voltmètre du circuit de la raie de l'élément à doser sont directement proportionnelles à l'intensité de cette raie, laquelle est pour les faibles concentrations qui nous intéressent (< 1 p. 100) proportionnelle au nombre d'atomes émetteurs. La courbe de dosage est donc bien une droite lorsqu'on porte en abscisses la concentration de l'élément à doser.

Nous donnons sur la figure 9, à titre d'exemple, une courbe de dosage du soufre obtenue par cette méthode avec la correction donnée par la tache centrale; on a porté en abscisses la concentration de soufre en p. p. m. Cette courbe correspond à des décharges d'étincelles initiées avec les valeurs suivantes des paramètres : capacité 2 µF, tension 18 kV. La raie utilisée est toujours une des deux raies de S_{VI} : 933,382 Å.

La reproductibilité de la méthode évaluée en considérant les écarts de chaque point avec la droite de dosage tracée correspond à un écart moyen de 10 p. 100 sur la concentration.

2) **Phosphore dans le cuivre et les alliages d'aluminium.** — Il nous a semblé intéressant d'étendre nos recherches au dosage des métalloïdes dans d'autres éléments de base que le fer et nous avons étudié en particulier le cas du phosphore, dans des échantillons de cuivre et d'alliages d'aluminium, pour lesquels il est relativement facile de se procurer des échantillons contenant des traces de phosphore dosées chimiquement. Cette étude a été faite avec l'ancien appareillage et une étincelle glissante sur alumine.

Dans le cas du cuivre les résultats sont analogues à ceux précédemment obtenus pour les aciers et les points représentant la différence des lensités optiques de la raie 1 117,98 Å de P_V et d'une raie du cuivre itilisée comme étalon, en fonction du logarithme de la concentration n phosphore, se groupent au voisinage d'une droite moyenne (à 'exception d'un seul sur sept échantillons utilisés, dont la concentration arie de 110 à 330 p. p. m.). Les écarts entre les points expérimentaux t la droite restent inférieurs à ± 15 p. 100 de la concentration, ce qui st compatible avec la précision du dosage chimique.

Dans les conditions où nous avons opéré, la raie 950,67 Å de P_{IV} est noins sensible et conduit à des écarts plus grands que la raie 1 117,98 Å le P_V. La limite de sensibilité paraît nettement inférieure à 100 p. p. m.

Les échantillons d'alliage d'aluminium étudiés (AS 13) contenaient 13 p. 100 de silicium. La raie 950,67 Å de P_{IV}, quoique isible, est trop faible pour pouvoir être utilisée dans la gamme de oncentrations dont nous disposions. Par contre, nous pouvons utiliser a raie 1 117,98 Å de P_V, bien qu'elle ne soit située qu'à 0,8 Å de la aie 1 118,80 Å de Al_{IV}. Cette dernière raie est faible et la résolution du pectrographe très suffisante. Les points représentant la densité de la aie 1 117,98 Å en fonction du logarithme de la concentration se groupent au voisinage d'une droite, avec des écarts inférieurs à ± 20 p. 100 le la concentration, pour 9 échantillons sur les 11 utilisés (les concenrations étant comprises entre 8 et 125 p. p. m.). Ce résultat peut être onsidéré comme satisfaisant, compte tenu de la difficulté des dosages himiques pour ces faibles concentrations.

La limite de sensibilité est assez basse, la raie de P_V étant encore ettement visible sur des échantillons ne contenant que 3 p. p. m. de hosphore.

Remarquons que la teneur limite décelable est nettement plus faible lans le cas de l'aluminium et de ses alliages et on peut dire que l'on btient des raies ayant des densités optiques du même ordre avec des oncentrations environ 10 fois plus faibles que dans le cuivre ou l'acier.

3) **Carbone, soufre et phosphore dans des poudres non conducrices.** — Les essais d'étincelles glissantes montées suivant la disposiion de la figure 2 *d* ou 2 *e*, c'est-à-dire avec des électrodes remplies de oudre tassée dans le trou axial ont montré immédiatement que la néthode était valable car la décharge se produisait aussi bien qu'avec es électrodes métalliques et émettait même une lumière visible beauoup plus intense.

Nous avons alors fabriqué par synthèse des poudres contenant les nétalloïdes dont le dosage dans les métaux avait été possible pour voir i la technique s'appliquait et comparer les limites de sensibilité. Les remières poudres réalisées étaient à base d'alumine et contenaient des uantités déterminées de phosphate, sulfate et carbonate d'ammonium,

de façon à obtenir un poids d'atomes de phosphore, de soufre ou d
carbone égal à n p. 100 du poids total de poudre fabriquée.

Dans toutes les expériences nous avons utilisé des électrodes de 6 mm de diamètre en aluminium spectroscopiquement pur (à 99,99 p. 100, d chez Johnson Matthey), percées d'un trou de 3 mm. La poudre doi être soigneusement tassée à l'aide d'un piston afin de résister mécani quement à la décharge.

Nous avons également fabriqué quelques poudres à base de zircone qui ont donné les mêmes résultats, mais l'alumine et la zircone com merciales utilisées n'avaient pas un degré de pureté suffisant et conte naient vraisemblablement du soufre et du silicium, si bien que les limi tes de sensibilité théoriques n'ont pu être précisées.

On peut cependant en conclure que la sensibilité de ces dosages es très bonne, bien meilleure que dans le cas de l'analyse de ces élémen dans les aciers. Par exemple, avec une poudre contenant 1 p. p. m. d soufre, de phosphore et de carbone, les raies indiquées au paragraphe étaient visibles.

Ces résultats concernant le dosage des métalloïdes montraient dé l'intérêt analytique de l'ultraviolet lointain et des sources dans le vid Une étude des transitions électroniques des ions donnant des raie intenses et sensibles s'imposait alors pour essayer d'expliquer les bon nes sensibilités obtenues pour les dosages et aussi pour prévoir domaine d'application analytique de la méthode.

II. — Extension de la notion de « raie ultime ».

Rappelons tout d'abord que les raies ultimes d'un élément, c'es à-dire les raies les plus sensibles qui soient encore émises lorsque concentration de cet élément tend vers zéro ont presque toujours é recherchées parmi les raies d'émission de l'atome neutre. Ainsi Meg gers (45) donne une liste complète des raies les plus intenses caractéri tiques du spectre d'atome neutre de tous les éléments. Cependant signale que si l'intérêt se limite aux raies intenses de l'atome neutr c'est parce qu'un grand nombre de raies d'atomes ionisés sont dan l'ultraviolet lointain. De plus dans une étude des raies les plus intense des atomes une fois ionisés (45) il constate la sensibilité particulière certaines raies émises par les alcalinoterreux une fois ionisés. De mêm J. R. Mc Nally, G. R. Harrison et E. Rowe (44) envisagent l'émissio de raies plus sensibles par des atomes de haut degré d'ionisation q par des atomes neutres, illustrant cette suggestion par des chiffres rel tifs à la sensibilité des raies de l'oxygène O_{II} et O_{III} (vers 830 Å). Ma aucune étude systématique des raies sensibles des atomes ionisés tant que raies ultimes n'avait jamais été faite à notre connaissance.

Nous rappellerons tout d'abord les conclusions de Meggers (45) qui, de la liste des raies les plus intenses du spectre des éléments, déduit qu'une raie ultime provient toujours d'un saut électronique entre des états s et p. Lorsque le seul cas des atomes neutres est envisagé ce sont les éléments à un seul électron s de valence (comme les alcalins et Cu, Ag, Cr, Au) qui présentent la plus grande sensibilité puisque les potentiels d'ionisation sont mininum pour le premier électron d'un type donné qui apparaît dans un atome. D'autre part, les atomes ayant des électrons p de valence (comme les gaz rares, les halogènes, les métalloïdes) émettront des raies faisant intervenir les électrons p. Mais ces derniers sont en général plus solidement liés et par suite ces éléments sont peu sensibles et ont leurs raies les plus intenses dans l'ultraviolet lointain.

Or nous avons immédiatement observé que les raies les plus sensibles du carbone, du silicium, du soufre et du phosphore sont bien celles d'ions ne possédant plus qu'un électron s sur la couche externe lorsque cet électron passe à l'état p, les doublets de résonance de C_{IV}, Si_{IV}, S_{VI}, P_V étant émis avec intensité pour des concentrations faibles de ces éléments.

Ces résultats expérimentaux nous ont suggéré la généralisation des conclusions de Meggers à l'ensemble du spectre émis par les atomes et les ions de tous les éléments.

Nous proposons donc la définition suivante : « les raies sensibles d'un élément sont émises par l'ion analogue aux alcalins, c'est-à-dire ne possédant plus qu'un électron s sur sa couche extérieure ; les plus sensibles correspondront au passage de cet électron de l'état p $\left(\frac{1}{2} \text{ et } \frac{3}{2}\right)$ à l'état s ». Autrement dit, ces raies sont les doublets analogues aux raies de résonance du lithium neutre pour les éléments de la deuxième ligne, à celles du sodium pour ceux de la troisième ligne, etc.

De même, une raie sensible est émise par l'ion possédant deux électrons s sur la couche externe lorsque l'un de ces électrons est excité au niveau p. Cette raie est analogue à celle de l'alcalinoterreux de la même ligne lorsqu'il émet la première raie (pour le niveau de multiplicité 1) de la série principale.

On a indiqué dans le tableau I les raies ultimes déduites de la définition ci-dessus, situées dans notre région spectrale. On y trouve donc le doublet de raies de résonance de l'ion de plus grande énergie et la raie sensible de l'ion de degré d'ionisation inférieur d'une unité ; les transitions électroniques correspondantes sont indiquées dans la première colonne.

Il découle de ce qui précède que ces transitions sont les mêmes pour tous les éléments d'une même ligne qui constituent une séquence isoélectronique. Signalons que de telles séquences avaient été étudiées en 1925 par des spectroscopistes comme Bowen et Millikan (10) qui cher-

chaient à identifier des raies correspondant à une même transition et vérifier la loi de Moseley.

On verra dans ce qui suit que les raies du tableau I ont pu être utilisées pour tous les éléments dosés et que seuls des détails pratiques

TABLEAU I

LONGUEURS D'ONDE DES RAIES SENSIBLES

ELEMENT	CARBONE	AZOTE	OXYGENE	FLUOR
Degré d'ionisation	IV	V	VI	VII
$2s^2\,S_{1/2} - 2p^2\,P_{3/2}$ $2s^2\,S_{1/2} - 2p^2\,P_{1/2}$	1548,195 1550,768	1238,800 1242,778	1031,912 1037,613	883 891
Degré d'ionisation	III	IV	V	VI
$2s^2\,{}^1S_0 - 2sp\ {}^1P^0_1$	977,026	765,140	629,732	535,204

ELEMENT	SILICIUM	PHOSPHORE	SOUFRE	CHLORE
Degré d'ionisation	IV	V	VI	VII
$3s^2S_{1/2} - 3p\ {}^2P_{3/2}$ $3s^2S_{1/2} - 3p\ {}^2P_{1/2}$	1393,73 1402,73	1117,979 1128,006	933,382 944,517	800,698 813,002
Degré d'ionisation	III	IV	V	VI
$3s^2\ {}^1S_0 - 3sp\ {}^1P^0_1$	1206,52	950,669	786,476	

ELEMENT	GERMANIUM	ARSENIC	SELENIUM	BROME
Degré d'ionisation	IV	V	VI	VII
$4s^2S_{1/2} - 4p^2\ P_{3/2}$ $4s^2S_{1/2} - 4p^2\ P_{1/2}$	1188,99 1229,81	967,69 1029,50	844,15 886,82	736,09 779,58
Degré d'ionisation	III	IV	V	VI
$4s^2\ {}^1S_0 - 4sp\ {}^1P^0_1$	1088,46	892,68	759,11	661,05

ELEMENT	ETAIN	ANTIMOINE	TELLURE	IODE
Degré d'ionisation	IV	V	VI	VII
$5s^2S_{1/2} - 5p^2P_{3/2}$ $5s^2S_{1/2} - 5p^2P_{1/2}$	1314,45 1437,63	1104,32 1226,00	951,01 1071,40	?
Degré d'ionisation	III	IV	V	VI
$5s^2\,{}^1S_0 - 5sp\ {}^1P^0_1$	1251,43	1042,21	895,20	

omme la proximité d'une raie intense ou la trop forte intensité de la aie ultime pour le domaine de concentration étudié déterminent le hoix de l'une ou l'autre des trois raies données. Signalons cependant ue la sensibilité absolue de ces raies est essentiellement fonction de excitation produite par la source et que l'on devrait rechercher pour haque élément les conditions de décharge électrique favorisant la production de la plus grande proportion possible d'ions du degré d'ionisaion intervenant. On utilisera donc au mieux les générateurs I et II dont n dispose et on verra que le domaine d'application analytique de notre néthode est finalement délimité par l'ordre de grandeur de l'énergie lectrique instantanée dans l'étincelle.

III. — Application de la méthode de dosage aux éléments de la quatrième et de la cinquième ligne de la classification.

Après les études qui viennent d'être décrites, nous nous sommes intéessée au dosage des éléments de même structure que le silicium, le oufre et le phosphore, c'est-à-dire aux éléments de la quatrième et de la inquième ligne de la classification ayant sur leur couche externe un ombre d'électrons optiques variant de 4 à 7 (on y a inclus les haloènes). Les raies ultimes de ces éléments sont indiquées dans la moitié nférieure du tableau I.

Ces dosages ne pouvaient être réalisés que dans des poudres faites ar mélange selon la technique déjà indiquée. On a vu que les premiers ssais portaient sur des poudres à base d'alumine ou de zircone comnerciales dont le degré de pureté était insuffisant. Pour cette étude ystématique de poudres, nous avons recherché tout d'abord un produit e base extrêmement pur d'une part et dont le spectre ultraviolet soit elativement pauvre d'autre part (ce second facteur facilitant la denitométrie des raies). Nous avons choisi l'oxyde de titane remplissant es deux conditions (taux d'impuretés : 10^{-7}). On a ainsi constitué deux atégories de poudres que nous désignerons par A et B, les poudres A ontenant les éléments de la quatrième ligne : germanium, arsenic, élénium, brome, les poudres B ceux de la cinquième ligne : étain, ntimoine, tellure, iode.

On a mélangé pour les poudres A par exemple des quantités d'oxyde le germanium, d'anhydride arsénieux, d'anhydride sélénieux et de romure de potassium contenant respectivement 100 mg de l'élément ntéressant avec une quantité d'oxyde de titane, telle que le poids total lu mélange de poudres soit de 10 g. On obtenait ainsi la première poulre contenant 1 p. 100 de chaque élément. Par divisions successives, on a nsuite fabriqué de 10 à 13 poudres dont les concentrations se situaient intervalles réguliers sur une échelle logarithmique.

Nous avons fait de même pour les poudres B de sorte que la teneur de chacun des quatre éléments contenus dans une poudre donnée était la même.

Nous avons utilisé ici l'étincelle avec initiateur au lieu de l'étincelle glissante de sorte qu'une seule électrode d'aluminium pur bourrée de poudre (trou axial de 3 mm) était nécessaire. Les spectres de mesure ont été obtenus avec 100 décharges du générateur I, utilisé avec une capacité de 2 μF et une tension de 20 kV. L'anode d'aluminium était terminée par un cône de sorte que la décharge se produisait bien sur la poudre constituant le haut du cône. Voir photo de l'étincelle sur la figure 3 *bis* (*b*).

On a obtenu une émission des éléments contenus dans la poudre assez reproductible d'un spectre à l'autre, chaque dosage étant fait à partir d'une surface renouvelée, le bout de l'électrode contenant la poudre étant limé. Ceci permet de penser que le mode de fabrication des poudres était satisfaisant puisqu'il donne une homogénéité suffisante.

Les premiers spectres obtenus correspondaient à la poudre la plus concentrée de chaque catégorie dans le but d'identifier les raies de chaque élément ajouté comme impureté dans l'oxyde de titane. Les résultats qualitatifs ainsi obtenus nous ont montré immédiatement que les raies ultimes théoriques du tableau I étaient bien les seules raies présentes dans le spectre pour tous les éléments envisagés.

Ensuite nous avons étudié 10 poudres dans chaque catégorie A et B, la poudre la plus concentrée contenant 1 p. 100 de chaque élément, la moins concentrée 0,005 p. 100. Les courbes de dosage correspondent aux poudres les plus concentrées et ne comportent que 8 ou 9 points pour rester dans les limites de densité optique imposées par le film photographique. Sur la figure 10, on trouve les courbes correspondant aux poudres A, sur la figure 11 celles des poudres B ; elles sont obtenues par la méthode habituelle de photométrie. Le dosage de l'iode n'a pu être fait car les raies ultimes théoriques de I_{VII} (952,74 et 833,63 Å) n'ont été identifiées que très récemment dans la littérature. Les courbes sont donc tracées pour chacun des sept autres éléments et correspondent à la raie de plus courte longueur d'onde (raie la plus intense) du doublet des raies ultimes (courbe en trait plein) et à la raie la plus sensible émise par l'ion de degré d'ionisation inférieur d'une unité (courbe en trait pointillé) et indiquée aussi dans le tableau I. La raie sensible de Se_V n'est pas utilisable car elle est située dans un quintuplet très intense de O_V à 760 Å. On a utilisé comme étalon interne la même raie du titane (indiquée sur la figure) pour le dosage de tous les éléments de chaque catégorie de poudres, afin de comparer la position et la pente respectives des différentes courbes de dosage. L'écart moyen entre les points expérimentaux et la droite de dosage tracée varie de 7,5 p. 100 (de la concentration) pour Sb_V, à 18 p. 100 pour Br_{VII}.

Les courbes de la figure 10 ıettent en évidence la variaion de la sensibilité de la méhode en fonction de l'éléıent. La courbe corresponant à la raie du doublet de ies ultimes (trait plein) se éplace vers les grandes vaurs de δ c'est-à-dire les faibles intensités de raies de élément à doser depuis le ermanium jusqu'au brome ; n même temps la pente dimiue et la limite de concenation sur chaque courbe se éplace vers les fortes concenations. Remarquons que la ie de degré d'ionisation inrieur d'une unité est touurs moins intense que la raie ltime sauf pour le brome ce ui indique nettement que n arrive avec cet élément à s conditions défavorables

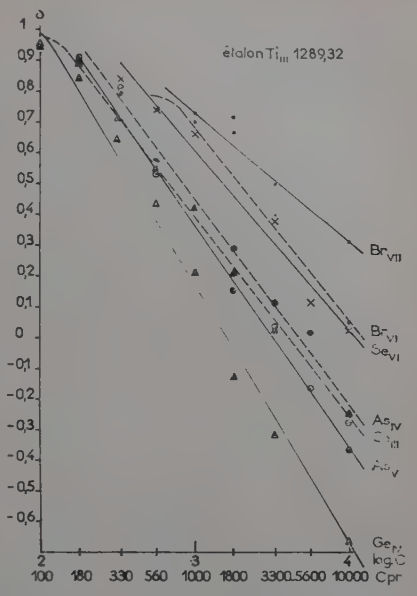
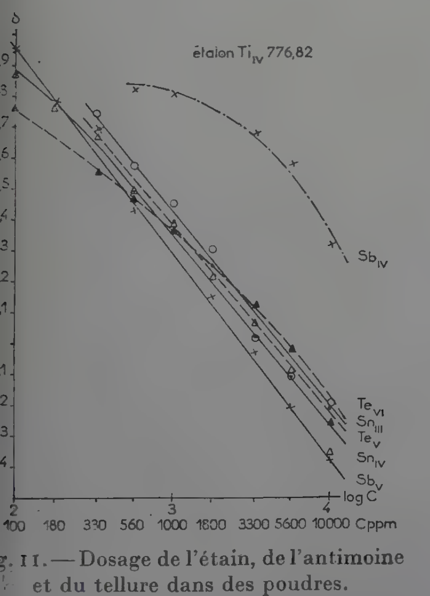


Fig. 10. — Dosage du germanium, de l'arsenic, du sélénium et du brome dans des poudres.



g. 11. — Dosage de l'étain, de l'antimoine et du tellure dans des poudres.

pour l'excitation des raies ultimes.

Les courbes de la figure 11 (poudres B) accusent une différence beaucoup moins nette entre les trois éléments étudiés dont les raies sensibles ont des intensités très voisines, permettant d'atteindre par suite des concentrations limites du même ordre. D'autre part, on n'obtient pas dans tous les essais le même rapport d'intensité entre la raie ultime et la raie de degré d'ionisation inférieur, dont la densité optique est très variable ; on peut avoir pour les deux raies la même densité optique, don-

nant des droites de pentes analogues comme pour l'étain et le tellure, ou pour la raie de degré d'ionisation inférieur une densité beaucoup plus faible et variant peu d'où une courbe non rectiligne comme celle de l'antimoine Sb_{IV} sur la figure 11. Cette répartition essentiellement variable de l'énergie entre les deux degrés d'ionisation indique que l'on favorise accidentellement quelquefois l'émission de la raie ultime ce qui donne une courbe de pente plus forte et des points mieux répartis (courbe de dosage avec la raie de Sb_{V}). Ceci conduit à penser que l'on utilise une énergie instantanée par étincelle voisine d'une valeur critique pour l'excitation des raies indiquées. Il semble qu'en augmentant nettement cette énergie on favoriserait l'émission des raies les plus ionisées c'est-à-dire des raies ultimes au détriment de la raie de degré d'ionisation inférieur. En diminuant l'énergie, les dosages pourraient être faits avec cette dernière (cas du brome fig. 10), mais conduiraient à une sensibilité plus faible.

Pour avoir une idée plus précise de la teneur limite décelable nous

TABLEAU II

Teneurs limites décelables.

Elément	Germanium	Arsenic	Sélénium	Brome
Raie ultime λ Å	1 188,99	987,69	844,15	661,05
Densité optique	0,19	0,15	0,2	0,22
Concentration p. p. m.	56	56	100	330
Energie eV	68	120	195	280

Elément	Etain	Antimoine	Tellure
Raie ultime λ Å	1 314,45	1 104,32	951,01
Densité optique	0,17	0,22	0,11
Concentration p. p. m.	100	100	100
Energie eV	62	108	170

vons repris les dosages des poudres les moins concentrées en utilisant n temps de pose plus grand et toujours la raie ultime de plus courte ongueur d'onde. Le tableau II indique les concentrations limites pour haque élément étudié ainsi que la densité optique correspondante pour ette teneur. Les résultats obtenus dans ces dosages portant sur des ions soélectroniques à un électron sur la quatrième ou cinquième couche suggèrent de calculer l'énergie nécessaire pour obtenir les transitions intéessantes de tels ions. On a également indiqué ces énergies en électronolts dans le tableau II et on voit qu'elles ne varient comme la teneur mite que pour les éléments de la quatrième couche. Des facteurs beauoup plus complexes interviennent sans doute mais la considération de es énergies est tout de même intéressante car on verra que le dosage es halogènes n'a pu être réalisé qu'en augmentant nettement l'énergie nstantanée de la source comme le faisait prévoir le cas du brome déjà raité ici.

Mais de toute façon les différentes valeurs de cette énergie ne rendent bsolument pas compte du comportement essentiellement différent des léments de la quatrième et de la cinquième ligne ; elles n'expliquent as davantage la différence de sensibilité des éléments de la troisième gne (on a vu que les teneurs limites décelables étaient de quelques . p. m. pour le soufre et le phosphore dans les poudres à base d'aluine). La probabilité d'ionisation d'un élément donné semble donc être iée non seulement au nombre d'électrons de la couche externe mais ussi au nombre total d'électrons.

IV. — Dosage des halogènes dans des poudres.

Les résultats obtenus ci-dessus étant très médiocres en ce qui concerne e brome, tant du point de vue de la teneur limite décelable que du oint de vue de la reproductibilité de l'analyse, nous avons repris le roblème du dosage des halogènes lorsque nous avons disposé du générateur II donnant une forte capacité et une faible inductance. En effet, vec le générateur I et les conditions électriques utilisées pour le brome capacité et tension maxima : 2 μF et 20 kV), on ne pouvait observer es doublets de raies ultimes du fluor et du chlore que pour une concenration de ces éléments de l'ordre de 10 p. 100. Le dosage des halogènes e semblait donc pas possible sans une augmentation nette de l'énergie nstantanée (voir remarque p. 1259).

Nous avons donc fabriqué une nouvelle catégorie de poudres à base 'oxyde de titane selon la technique utilisée pour les poudres A et B ; haque poudre contenait la même teneur en fluor, chlore et brome ntroduits sous forme de fluorure, chlorure et bromure de potassium. Iais nous n'avons pu nous procurer le même oxyde de titane que pour es poudres précédentes et le nouveau produit n'avait certainement pas

la pureté exceptionnelle indiquée ci-dessus et contenait sans doute traces de chlore par suite de son mode de fabrication. Nous avons al fait quelques essais avec des poudres à base de magnésie puis d'a mine et nous avons pu constater le rôle essentiel joué par la nature la poudre dans l'émission des halogènes : avec une poudre de magné contenant 1 p. 100 de chaque halogène étudié la raie ultime du fl (raie de plus courte longueur d'onde du doublet) était très faible, se la raie sensible du brome VI était visible et faible, tandis que les ra ultimes du chlore étaient assez intenses et encore visibles avec la pou de concentration 10 fois plus faible. Avec une poudre d'alumine même teneur en halogènes (1 p. 100), les raies ultimes étaient émi très faiblement.

Afin de rester dans les mêmes conditions que pour les poudres pré dentes nous avons tout de même utilisé l'oxyde de titane et étu neuf poudres de teneurs en fluor, chlore et brome comprises en 1 p. 100 et 0,01 p. 100. Les spectres ont été obtenus en employa l'énergie électrique maximum disponible avec le générateur II c'e à-dire une tension de 15,5 kV et une capacité de 8 μF ; 20 déchar successives étaient nécessaires.

La seule raie du doublet de raies ultimes de fluor VII visible est ce de plus courte longueur d'onde à 883 Å. Nous avons utilisé au contra la raie de plus grande longueur d'onde du doublet du chlore VI 813,002 Å, celle de plus courte longueur d'onde étant certainem perturbée par le voisinage d'une raie du carbone II (800 Å). Pour brome, nous avons utilisé comme ci-dessus la raie de plus courte lo gueur d'onde du doublet de Br_{VII} (736,09), celle située à 779,58 Å éta trop proche d'une raie très intense du titane IV. En ce qui concerne raies de degré d'ionisation inférieur d'une unité nous n'avons observé la raie de F_{VI} située dans une région spectrale (535,2 Å) où pouvoir réflecteur du réseau en incidence normale devient insuffisa Nous avons repéré une raie très sensible du chlore que nous av attribué au chlore VI et qui a été ensuite identifiée dans la littérat comme appartenant bien à cet ion mais à une transition un peu di rente de celle indiquée dans le tableau I où la raie correspondant chlore VI est absente. Cette raie aurait une longueur d'onde de 730,31 et correspondrait à la transition 3 *sp* ^{3}P — 3 p^2 ^{3}P selon Parker et Ph lips (49). Nous avons utilisé cette raie de Cl_{VI} pour nos dosages ai que la raie ultime de Br_{VI} comme ci-dessus.

La figure 12 donne les droites de dosage obtenues avec les trois ra ultimes utilisables des halogènes ionisés six fois ainsi que la cou correspondant à la raie de Cl_{VI} indiquée.

Les courbes correspondant aux raies de F_{VII}, Cl_{VII} et Br_{VII} accus une différence nette entre les variations d'intensité et les sensibilités raies des trois éléments. La courbe de dosage du brome est une dro de pente beaucoup plus forte et donnant une sensibilité bien mo

nne que celles du fluor et du chlore. Remarquons d'ailleurs que l'on obtenu ici une reproductibilité du dosage et une sensibilité bien eilleures que dans les dosages précédents relatifs au brome à partir la même raie mais où l'on utilisait une décharge de plus faible énergie stantanée (générateur I). La raie ultime du chlore VII donne des résultats es différents du brome, la droite de dosage a une pente très faible caracristique des éléments de haute sensibilité. La teneur limite décelable t d'ailleurs difficile à préciser à use de la présence de chlore ns l'oxyde de titane mais de ute façon la raie ultime alcaliïde de cet élément est souvent sible sur les spectres comme celle soufre, du phosphore ou du icium. Cette teneur limite est rtainement très inférieure à o p. p. m. et le chlore est par ite le plus sensible des trois logènes étudiés. La courbe de sage du fluor donne une pente une sensibilité intermédiaires tre le brome et le chlore.

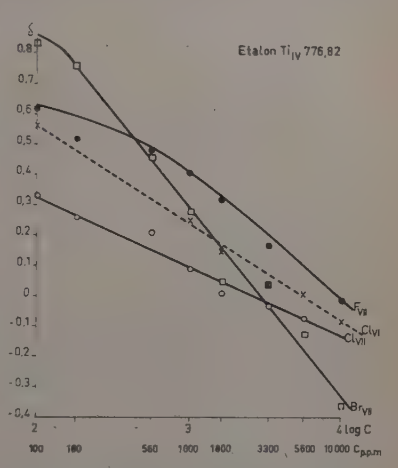


Fig. 12. — Dosage du fluor, du chlore et du brome dans des poudres.

Précisons que les densités optiès des trois raies de F_{VII}, Cl_{VII} et $_{VII}$ sont respectivement de 0,37, 3 et 0,18 dans les conditions liquées ci-dessus et avec une udre d'oxyde de titane contenant 100 p. p. m. de chacun des trois logènes.

La courbe de dosage du chlore avec la raie de Cl_{VI} (fig. 12) est intésante car la raie de degré d'ionisation inférieur d'une unité donne jours de bons résultats dans le cas des éléments très sensibles (exem- : phosphore et oxygène). En effet la raie ultime de Cl_{VII} est certainent réabsorbée pour des concentrations de l'ordre de 1 p. 100 minution nette de la densité de la raie) et on obtient souvent une rbe de dosage aplatie vers les fortes concentrations (bien qu'il ne gisse pas d'une surexposition photographique). D'ailleurs la raie Cl_{VI} est moins intense et un peu moins sensible que celle de Cl_{VII}, ce indique que le dosage est fait dans des conditions d'excitation conveoles. La raie sensible du brome VI donne une courbe de dosage anaue à celle du brome VII en ce qui concerne la pente et la sensibilité.

L'étude des halogènes confirme donc la constatation déjà précisée ative à l'extrême sensibilité des éléments de la troisième ligne dont citation semble particulièrement favorisée par notre décharge.

Rappelons que l'analyse des halogènes peut être faite à l'aide de la

cathode creuse (28) (44) et que des résultats ont aussi été obtenus a[vec] une étincelle condensée en courant alternatif par Johnson et N[...]man (37); ces auteurs donnent des teneurs limites décelables [de] 5 000 p. p. m. pour le chlore, 3 000 p. p. m. pour le brome, 1 000 p. p. [m.] pour le fluor et 700 p. p. m. pour l'iode.

L'article de mise au point de Mc Nally, Harrison et Rowe d[éjà] cité (44) signale en outre quelques recherches sur le dosage du flu[or] (sous forme de fluorine) avec une étincelle de Millikan (70 kV-0,04 [μF]) qui donne une sensibilité limite voisine de 300 p. p. m.

V. — Dosage de l'oxygène et de l'azote dans les métaux.

Les raies ultimes de l'azote et de nombreuses raies de l'oxygè[ne] (dont les raies ultimes) étaient visibles sur la plupart des spectres obt[e]nus au laboratoire. Cependant les premiers essais de dosage de l'az[ote] dans des poudres avec une étincelle glissante ne donnèrent pas de bo[ns] résultats car les raies de l'azote avaient une intensité peu variable av[ec] la concentration, sans doute à cause des gaz occlus dans les poudr[es]. Par ailleurs on avait également remarqué que les spectres obten[us] dans le cas de l'étincelle initiée avec anode d'aluminium pur comp[or]taient les raies très intenses de l'oxygène (O_{III}, O_{IV}, O_V et O_{VI}) dues vr[ai]semblablement à la couche superficielle d'alumine. Le dosage [de] l'oxygène et de l'azote dans les poudres selon la technique précéden[te] semblait donc présenter de sérieuses difficultés mais il était cependa[nt] intéressant d'utiliser pour des dosages les raies sensibles théoriques, q[ue] l'on observe aisément, de ces deux éléments.

Par ailleurs, les métallurgistes reconnaissent généralement l'imp[or]tance de la détermination des gaz dans les métaux, en raison de l'acti[on] nuisible excercée par ces éléments sur les propriétés du métal. Le[ur] dosage par les méthodes usuelles de la spectroscopie d'émission prése[nte] des difficultés, cependant les avantages de l'analyse spectrochimi[que] sont tels que des recherches ont été entreprises dans ce domaine, et q[ue] quelques résultats ont pu être obtenus. Différentes méthodes ont [été] mises au point parmi lesquelles nous citerons celle de Mandelshta[m,] Falkova et leurs collaborateurs (19) (20) (38) (40) (62) qui utilisent u[ne] étincelle basse tension en impulsions ; ces auteurs effectuent leurs me[su]res sur des raies de O_{II} et N_{II} situées dans la région 4 000-5 000 Å. Ru[...] et Bryan (58) ont repris une partie de ce travail et donnent des rés[ul]tats de dosage de l'azote. Une mise au point d'ensemble et des résul[tats] variés sont donnés par Fassel et ses collaborateurs (21) (22) (23) [qui] utilisent un procédé original où l'échantillon est placé dans une é[lec]trode creuse en graphite ; la décharge d'arc en courant continu util[isée] est suffisante pour fondre l'échantillon et assurer la réduction chimi[que]

nplète des oxydes métalliques présents ; on obtient alors dans l'atmo-
ière stable d'argon employée une excitation de l'oxygène de l'oxyde
carbone produit. Les mesures sont effectuées sur des raies situées
s 7 000 Å et l'utilisation d'un bain de platine est nécessaire dans
tains cas (titane, zirconium, niobium). Citons encore la méthode de
sen (57) qui fait appel à la cathode creuse.

En général, les concentrations limites décelables par ces méthodes
it de l'ordre de 0,01 à 0,003 p. 100, avec des erreurs variables d'une
thode à l'autre, mais qui sont de l'ordre de $\pm$ 10 à $\pm$ 20 p. 100. Bien
'ils n'utilisent que les régions habituelles du spectre, ces divers pro-
lés ne sont pas exempts de certaines complications techniques, comme
exemple, la nécessité d'opérer dans une atmosphère propre, consti-
e par un gaz ne renfermant pas les éléments à doser, ou encore
tilisation d'un bain de platine.

Nous avons donc essayé de nous procurer des échantillons métalliques
sés chimiquement en oxygène et en azote, ce qui est très difficile en
ance et les premiers essais ont porté sur quelques échantillons de
ane en provenance des Etats-Unis. Nous avons obtenu des résultats
ntrant immédiatement que notre méthode était applicable avec des
ncelles glissantes (disposition de la fig 2 *b*) sur fluorine artificielle
riquée par fusion sous vide mais la reproductibilité semblait médio-
et par ailleurs la fluorine très relativement solide ne possédait pas
xceptionnelle tenue de l'alumine frittée qui résiste admirablement
x chocs thermiques et mécaniques engendrés par l'étincelle condensée.
Remarquons d'ailleurs que d'une façon générale l'introduction d'un
tériau étranger quel qu'il soit dans l'étincelle est *a priori* une solu-
n médiocre lorsque le problème est aussi délicat que celui du dosage
s gaz. Les résultats que l'on va développer ont donc été obtenus avec
tincelle initiée qui donne uniquement comme on l'a vu le spectre de
node, les gaz résiduels ne participant pratiquement pas à l'émission
n'apportant qu'une erreur négligeable aux dosages effectués.

**Résultats des dosages de l'oxygène et de l'azote dans des échan-
lons de titane.** — Les premiers échantillons de titane que nous
ons utilisés contenaient de 0,02 à 1 p. 100 d'oxygène et de 0,002 à
6 p. 100 d'azote.

Les spectres ont été obtenus avec une capacité de 2 μF et une tension
20 kV ; on observait dans le spectre du titane peu riche par lui-
me (fig. 4) de nombreuses raies de l'oxygène dans la région 1 000-
Å de degré d'ionisation allant de O_{II} à O_{VI} tandis que trois raies
ilement de l'azote étaient visibles. Ces trois raies de l'azote sont les
es sensibles données dans le tableau I, les raies analogues de l'oxy-
ne étaient également émises.

On donne sur le tableau III ci-dessous la liste des longueurs d'onde
s raies observées utilisables pour le dosage des gaz.

TABLEAU III

O_{III}	703 704 835	O_{IV}	608,4 609,8 617 625,1 625,8 787,7 790,2 802,2	N_{IV}	765,14
O_V	629,7 760,2 1 371,3			N_V	1 238,8 1 242,8
O_{VI}	1 031,9 1 037,6				

Remarquons que le nombre très différent des raies des deux g[a] s'expliqu[e] par le fait que le spectre de l'azote s'étend sur un domai[ne] spectral plus grand que celui de l'oxygène et qu'un certain nombre [de] ses raies ne sont pas séparables de raies de l'oxygène ou du titane. [En] outre les concentrations des échantillons dont nous disposions étaie[nt] relativement faibles en azote et nous n'observions pas de raie de [cet] élément émise par des ions de degré d'ionisation inférieur à N_{IV}.

A) **Oxygène.** — Les courbes de dosage de l'oxygène ont été trac[ées] selon la méthode habituelle avec une raie du titane prise comme étal[on]. Sur l'axe des abscisses on a porté le logarithme de base 10 de [la] concentration exprimée [en] p. p. m. et le numéro de l'écha[n]tillon correspondant. Ces écha[n]tillons étaient divisés en de[ux] séries provenant de deux labo[ra]toires d'analyses distincts; [ils] sont repérés par des chiffres all[ant] de 1 à 6 pour une série et [de] 49 à 53 pour l'autre et les poi[nts] correspondants sont représen[tés] sur les courbes par des croix [et] des cercles respectivement. [Les] raies de référence du titane ch[oi]sies dépendent de la région sp[ec]trale et sont situées à 630,9 [et] 665,5 Å pour la région 6[..] 750 Å, à 784,7 et 838,2 Å jusq[u'à] 850 Å et enfin à 1 075 Å pour [les] raies ultimes de O_{VI}.

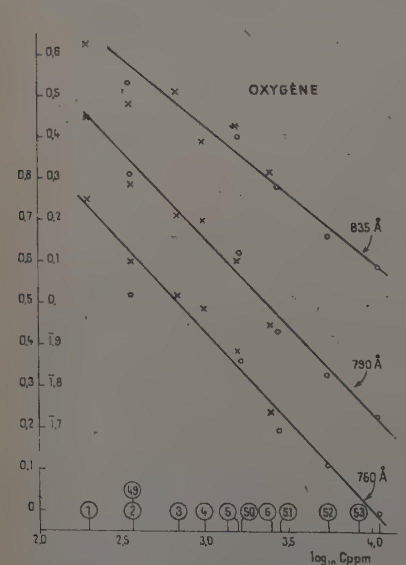


Fig. 13. — Dosage de l'oxygène dans des échantillons de titane.

La figure 13 donne les cour[bes] de dosage de l'oxygène avec [les] raies 835 Å de O_{III} et 790 Å [...]

(échelle de droite) ainsi qu'avec raie 760,2 Å de O_V (échelle de uche). L'écart maximum avec droite moyenne tracée est infé- ur à 25 p. 100 de la concentra- n pour les raies 760 Å de O_V et o Å de O_{IV} (sauf pour un point r chaque courbe). Les raies de us faible degré d'ionisation $_{II}$-O_{III}) donnent des écarts supé- eurs, telle la raie 835 Å de O_{III}. en est de même pour le doublet raies ultimes de O_{VI} dont l'une s raies (1 031,9 Å) donne la urbe de dosage non rectiligne la figure 14. Il est probable que résultats seraient meilleurs ec les raies ultimes si l'on aug- entait la puissance du généra- ur car il semble qu'avec les valeurs utilisées des paramètres électri- es (2 μF — 20 kV) l'émission des raies de O_{IV} et O_V soit favorisée : ions correspondants sont vraisemblablement les plus nombreux ce i conduit à une meilleure reproductibilité et à une plus grande sensibilité.

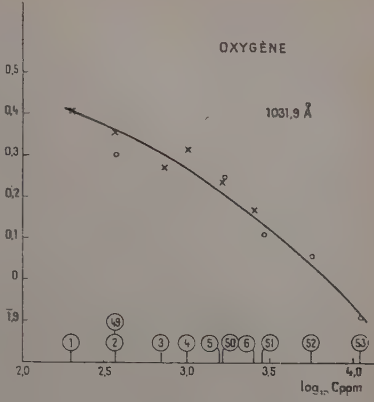


Fig. 14. — Dosage de l'oxygène dans les titanes avec la raie ultime de O_{VI}.

Cependant, les essais de dosage faits avec le générateur II n'ont pas été concluants car, à partir des mêmes échantillons de titane que ci-dessus, nous n'observions pas de variation d'intensité des raies de l'oxygène ni de celles de l'azote en fonction de la concentration.

Les courbes de la figure 13 montrent que la limite de sensibilité est certainement inférieure à 0,01 p. 100 mais il est très difficile de l'évaluer avec précision car on ne peut obtenir d'échantillons convenablement dosés pour des teneurs de cet ordre.

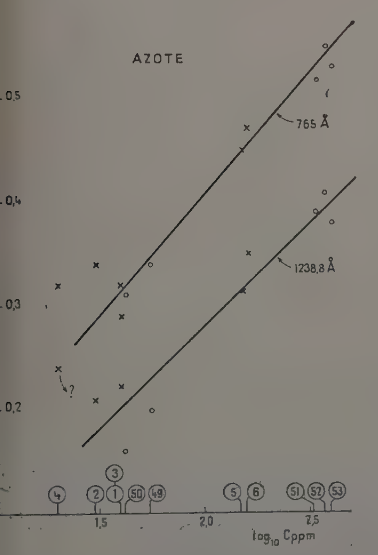


Fig. 15. — Dosage de l'azote dans des échantillons de titane.

B) **Azote.** — La figure 15 représente la variation de la densité optique D des raies de l'azote en

fonction du logarithme de la concentration ; nous n'avons, en effe encore pu trouver de raie de référence du titane donnant de bon résultats. Les écarts sont plus importants que pour l'oxygène, ma si l'on excepte les trois échantillons de plus faible concentratio ils restent inférieurs à 30 p. 100. La limite de sensibilité semble situ vers 0,003 p. 100 et on peut penser que les résultats obtenus pou l'azote sont sensiblement de la même qualité que pour l'oxygène, domaine de concentrations étudié étant situé environ dix fois plus ba dans l'échelle des concentrations.

C) **Résultats obtenus par la méthode photoélectrique.** — La métho d'analyse photoélectrique a été appliquée au dosage de l'oxygène dan les mêmes échantillons de titane. Divers essais qualitatifs ont porté su

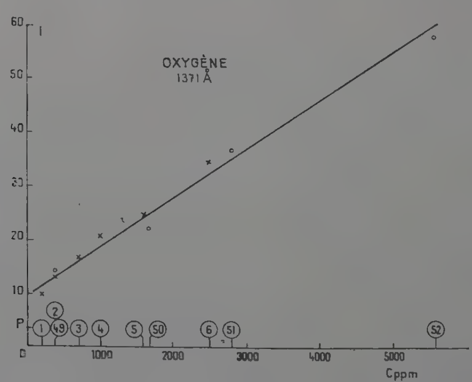


Fig. 16. — Dosage de l'oxygène dans les titanes par la méthode photoélectrique.

les 2 raies de O_V accessibles avec les multiplicateurs (1 371 Å et 760 Å

Les meilleurs résultats ont été obtenus avec la raie 1 371 Å dans le mêmes conditions de décharge que pour les mesures photographiques (La courbe obtenue photographiquement avec cette raie n'a pas ét représentée ci-dessus). On a donc tracé la courbe de dosage correspon dant à la raie de O_V 1 371 Å par la méthode photoélectrique habituelle cette courbe est donnée sur la figure 16 où les ordonnées représenten directement la somme de 5 intégrations de la tension sur 10 étincelle sans la correction donnée par la tache centrale. Sur cette même figur on donne le niveau P des parasites électriques qui est voisin de 3 (ave l'échelle des ordonnées indiquée). On a actuellement ramené ce nivea à 1. Remarquons que la différence entre cette valeur P et l'ordonnée l'origine de la droite de dosage est due au fond du spectre au voisinag de la raie, c'est-à-dire à la lumière diffusée ou à une émission de faible raies voisines.

VI. — Conclusion.

Nous venons de décrire une méthode originale d'analyse spectrochimique dans l'ultraviolet lointain, utilisant les deux types essentiels de décharge condensée dans le vide décrits dans la deuxième partie. Les résultats que nous avons obtenus mettent en valeur l'intérêt de cette méthode qui permet essentiellement le dosage de divers éléments dont l'analyse par les techniques classiques dans une région spectrale plus accessible présente aussi de sérieuses difficultés. Les autres méthodes de dosage très récentes adoptées pour ces éléments, tout en comportant des inconvénients techniques majeurs, ne donnent dans l'ensemble ni une meilleure reproductibilité ni une meilleure sensibilité que notre méthode.

TROISIÈME PARTIE

Essai de détermination de la température d'excitation dans le cas d'étincelles condensées dans le vide.

A) **Introduction.** — Lorsqu'on peut supposer que dans une décharge électrique il existe un équilibre total entre les différents types de particules présents, on peut alors parler d'une température de la décharge définie comme « température d'équilibre ».

Lorsque cette « température d'équilibre » est calculée à partir de mesures de l'énergie rayonnée par des particules (intensités de raies spectrales) on la désigne généralement par « température d'excitation ».

On sait que, dans ces conditions, la connaissance du rapport des intensités de deux raies permet d'atteindre cette température. Or la théorie des intensités absolues des raies spectrales formulée par Einstein (17) a permis de calculer les probabilités de transition de nombreuses raies de divers atomes et ions (63) et par suite le rapport des intensités théoriques de deux raies spectrales.

Une telle application de la théorie d'Einstein est déjà ancienne tant dans le domaine de l'astrophysique (détermination de la température du soleil et des étoiles) que dans le domaine de la physique de laboratoire (température des décharges gazeuses, des arcs et des étincelles). Des mesures ont été faites à partir des raies de la série de Balmer de l'hydrogène dans le cas de décharges à caractère d'arc ; les premiers résultats quantitatifs précisant une température d'excitation (de l'ordre de 5 000° K) ont été donnés par Ornstein et ses collaborateurs (47), puis par Vijverberg (65). Puis dans le but de déterminer les probabilités de

transition du carbone, Mason (43) a été amené à évaluer les températures d'excitation de l'arc au carbone à l'aide de raies du baryum et du zinc introduits dans les électrodes.

Les premiers travaux sur les étincelles dans l'air sont ceux de Williams, Craggs et Hopwood (68) qui tentent de déterminer la température à l'aide de raies métalliques tandis que Elenbaas (18) étudie la décharge à haute pression de vapeur de mercure.

Dans la plupart de ces travaux les résultats sont très médiocre, les auteurs indiquant des températures très différentes selon les raies utilisées, et les conclusions tendent en général à montrer que l'équilibre thermodynamique n'est pas réalisé et que la température d'excitation n'existe pas.

Mais plus récemment il faut noter une étude de la température d'excitation d'étincelles dans l'air à la pression atmosphérique en fonction du temps et de la position dans la décharge par Cundall et Craggs (13). Ces auteurs donnent une bibliographie très complète sur les mesures des températures d'excitation et obtiennent leurs résultats à partir de raies métalliques émises dans le jet de vapeur de la décharge. Il existe également d'importants travaux russes sur ce sujet en particulier ceux de Mandelshtam et Sukhodrev (41) (42) qui évaluent la température d'une étincelle condensée dans l'air à l'aide de diverses raies d'ions N_{II} et N_{III}, cette étude étant reprise plus tard (60) à l'aide de raies de plus grande énergie de Al_{III} et Si_{IV} (ainsi que N_{II}). Nous noterons aussi le travail original de Akimov et Malkov (1) qui essaient de déterminer la température d'une étincelle condensée dans le vide à l'aide de raies de Al_{III} situées dans l'ultraviolet lointain et que nous utiliserons précisément.

Nous avons essayé d'appliquer cette méthode pour déterminer la « température d'excitation » de nos étincelles condensées dans le vide et nous discuterons ultérieurement, en fonction des résultats obtenus, la validité de l'hypothèse de l'équilibre thermique. Nous commencerons par rappeler la théorie classique de l'intensité d'une raie spectrale avant d'aborder les difficultés propres à notre domaine spectral et à ce type de décharge.

B) **Rapport des intensités théoriques de deux raies d'un même ion.** — L'intensité théorique d'une raie spectrale est donnée par :

$$I = h\nu AN$$

où ν est la fréquence émise $\nu = \frac{c}{\lambda}$,

A est la probabilité d'émission spontanée d'Einstein,

N est le nombre d'atomes (ou d'ions) dans l'état excité correspondant.

C'est le dernier facteur N qui est caractéristique de la température de la source ; il ne se calcule aisément que dans le cas d'un ensemble de

particules en équilibre thermique car on peut alors définir une température d'équilibre T et utiliser la relation de Boltzmann :

$$N = N_0 \frac{g}{g_0} e^{-\frac{E}{kT}}$$

qui relie N au nombre N_0 d'atomes (ou d'ions de même degré d'ionisation que N) dans l'état de base ; g et g_0 sont les poids statistiques des états quantiques correspondants et E est la différence d'énergie ($E > 0$) de ces états.

La probabilité de transition A peut être explicitée sous la forme :

$$A = \frac{64 \pi^4}{3h} \cdot \frac{1}{g\lambda^3} \cdot S \ (\text{sec}^{-1}).$$

Dans ces conditions le calcul des intensités théoriques revient donc au calcul des probabilités de transition, c'est-à dire des « forces de raies » S.

Bates et Damgaard (4) ont donné une méthode de calcul des valeurs de S pour de nombreuses transitions où l'approximation de l'électron optique soumis au champ coulombien du noyau est valable. La validité de cette approximation est longuement discutée dans l'article cité et il ressort qu'elle est essentiellement valable pour les éléments légers (jusqu'au potassium bien qu'aucune limite précise ne puisse être donnée) et par ailleurs lorsque les interactions sont négligeables. Le cas des systèmes atomiques simples, en particulier des ions alcalinoïdes légers, est évidemment le plus favorable et nous nous restreindrons donc à l'étude de doublets analogues à ceux des alcalins. On a d'ailleurs vu dans la deuxième partie que l'excitation de certains de ces doublets était spécialement favorisée par nos décharges.

Les éléments de matrice des moments dipolaires ont donc été évalués avec l'approximation indiquée par Bates et Damgaard qui introduisent, en outre, une notation ingénieuse permettant le calcul de ces éléments en fonction des nombres quantiques.

Il s'agit de calculer S mis sous la forme :

$$S = \mathcal{S}(\mathcal{M}) \times \mathcal{S}(\mathcal{L})\sigma^2 = \mathcal{S}(\mathcal{M}) \times \mathcal{S}(\mathcal{L}) \frac{1}{4l^2 - 1} \left(\int_0^\infty R_i R_f r dr \right)^2.$$

$\mathcal{S}(\mathcal{M})$ étant un facteur caractérisant le multiplet considéré et $\mathcal{S}(\mathcal{L})$ caractérisant la raie particulière du multiplet; l est le *plus grand* des deux nombres quantiques azimutaux qui interviennent et $\frac{R_i}{r}$ et $\frac{R_f}{r}$ sont respectivement les fonctions d'onde radiales de l'état initial et final de l'électron optique.

Après avoir introduit le nombre quantique principal effectif $n^* = \left(\frac{RZ^2}{T}\right)^{1/2}$ de chaque état, Bates et Damgaard ont pu mettre σ sous la forme :

$$\sigma(n^*_{l-1}, l - 1\,;\, n^*_l, l\,;\, Z) = \frac{1}{Z}\,\mathcal{F}(n^*_l, l) \times \mathcal{T}(n^*_{l-1}, n^*_l, l)$$

pour la transition entre les états quantiques n^*_l, l et n^*_{l-1}, $l - 1$.

Z est l'excès de charge du noyau quand l'électron optique est parti ; R est la constante de Rydberg $R = 109\,737{,}303$ et T est le terme spectral de l'état considéré.

Cette notation particulière permet un calcul aisé des éléments de matrice car les fonctions $\mathcal{F}$ et $\mathcal{T}$ sont données dans des tables pour de nombreuses valeurs des nombres quantiques n^* et l.

Quant aux facteurs $S(\mathcal{M}) \times S(\mathcal{L})$ qui sont des fonctions des nombres quantiques s, l, j et s, $l - 1$, j' de la transition étudiée, on les trouve en général dans des tables mais nous avons appliqué dans le cas simple qui nous intéresse $\left(s = \frac{1}{2}\right)$ les formules générales données par Condon et Shortley (14) dans le cas du couplage de Russell-Saunders. Le produit $S(\mathcal{M}) \times S(\mathcal{L})$ est la fonction f(SLJ, SL'J') avec les notations de ces auteurs.

On peut donc mettre l'intensité d'une raie spectrale sous la forme suivante en conservant les notations de Bates et Damgaard :

$$I = \frac{64\pi^4}{3} \cdot \frac{c}{\lambda^4} \frac{N_0}{g_0} e^{-\frac{E}{kT}} \frac{1}{Z^2} S(\mathcal{M}) \times S(\mathcal{L}) \mid \mathcal{F}(n^*_l, l) \times \mathcal{T}(n^*_{l-1}, n^*_l, l) \mid^2.$$

Dans ce qui suit, on désignera pour simplifier la quantité :

$\mid \mathcal{F}(n^*_l, l) \times \mathcal{T}(n^*_{l-1}, n^*_l, l) \mid^2$ par A' et le facteur $S(\mathcal{M}) \times S(\mathcal{L})$ par f.

Le rapport des intensités théoriques I_1 et I_2 de deux raies d'un même ion s'écrit donc :

$$\frac{I_1}{I_2} = \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1}\right)^4 \cdot \frac{f_1}{f_2} \cdot \frac{A'_1}{A'_2} \cdot e^{-\frac{1}{kT}(E_1 - E_2)} \tag{1}$$

E_1 et E_2 désignant les énergies de l'état le plus excité de chaque transition (par rapport à l'état de base d'énergie minimum).

En exprimant E_1 et E_2 en fonction des termes spectraux T_1 et T_2 des états *les plus excités* correspondants, on écrira l'exponentielle :

$$e^{-\frac{hc}{kT}(T_2 - T_1)}.$$

C'est la relation (1) qui permettra donc d'évaluer T après avoir obtenu les valeurs de f et de A' dans les tables et après avoir mesuré le rapport expérimental des intensités I_1 et I_2 de chaque couple de raies suivant la méthode que l'on va préciser.

C) **Mesure du rapport expérimental des intensités de deux raies.** — I) **Rendement énergétique du spectrographe.** — La constante de l'appareil ne peut être déterminée dans l'ultraviolet lointain car le rendement énergétique du réseau en fonction de la longueur d'onde n'est pas connu. Rappelons que nous avons travaillé avec un réseau blazé (région de blaze : 800 Å) en plastique nu. Comme il n'existe pas dans notre région spectrale de source de répartition énergétique connue (sauf la lampe à hydrogène dont le spectre ultraviolet est très limité), il est impossible d'étalonner l'appareil ; par ailleurs la répartition spectrale du réseau concave blazé est difficile à évaluer et il aurait fallu en outre mesurer le pouvoir réflecteur du plastique directement sur la surface sensible du réseau.

Pour tourner cette difficulté toutes les mesures ont porté sur des couples de raies voisines situées soit dans la région de blaze (700 — 900 Å) soit dans l'ultraviolet plus proche (1 100 — 1 800 Å). La distance moyenne entre deux raies étudiées était de l'ordre de 200 Å et on supposait donc ainsi que la constante de l'appareil était la même pour les deux raies.

II) **Détermination du γ du film photographique.** — Les mesures n'ont été faites jusqu'ici que par la méthode photographique d'où un choix plus limité des couples de raies utilisés afin que les densités optiques qui interviennent se situent dans la partie rectiligne de la caractéristique.

La détermination de la pente de cette caractéristique (γ) est elle-même délicate car la disposition actuelle de notre appareillage ne nous permet pas d'effectuer directement la gradation des plaques au moyen de réducteurs de flux neutres qui, dans cette région spectrale, ne peuvent être que des grilles étalonnées. Ces grilles devraient être placées sur le trajet du faisceau lumineux soit près d'une lentille de focalisation, soit directement sur le réseau comme Ditchburn (15) l'a signalé. Cette dernière disposition aurait nécessité des modifications d'appareillage assez complexes ; quant à la première, elle est impossible puisque nous n'utilisons pas de lentilles. Nous avons donc dû déterminer le γ de nos films sur un autre spectrographe équipé pour des mesures d'absorption et où l'on pouvait placer derrière la lentille de focalisation 5 grilles de densités optiques connues ; la source de lumière était une lampe à décharge dans l'hydrogène, classique dont le spectre ultraviolet ne s'étend que jusque vers 1 450 Å. Nous n'avons donc mesuré le coefficient γ qu'au-dessus de cette longueur d'onde et utilisé dans tout notre domaine spectral la valeur moyenne trouvée $\gamma = 0,8$ avec une erreur de l'ordre de $|\Delta\gamma| = 0,1$. Remarquons qu'il est probable que γ varie peu avec la longueur d'onde puisque le film reçoit la lumière de fluorescence du salicylate de sodium.

Par ailleurs, nous avons mesuré le coefficient γ' de nos films dans la même région spectrale que le γ et nous n'avons pas noté d'écart

sensible à la loi de réciprocité ; dans ces conditions il semble que l'effet d'intermittence (61) lié à notre source de lumière discontinue dans le temps n'intervienne pas. En outre, dans le cas d'une lumière de fluorescence de longueur d'onde constante, cet effet ne doit pas modifier le rapport d'intensité de deux raies (34).

III) **Fluorescence du salicylate de sodium.** — La densité optique mesurée sur nos films correspond à l'intensité de lumière de fluorescence soit i de chaque raie dont nous désignerons l'intensité réelle par I.

La longueur d'onde de fluorescence λ_F du salicylate est constante dans tout notre domaine spectral et par ailleurs Packer et Lock (48) ont montré la constance du rendement quantique du salicylate dans la région 2 800 — 500 Å soit :

$$r = \frac{E}{h\nu} : \frac{E_F}{h\nu_F} = C^{te}$$

ce qui donne :

$$\frac{E}{E_F} \times \lambda = C^{te}$$

E_F et ν_F désignant l'énergie et la fréquence de la lumière de fluorescence, E et ν l'énergie et la fréquence de la lumière reçue par le salicylate.

Le rapport des intensités de deux raies soit $\frac{I_1}{I_2}$ s'exprime donc en fonction du rapport des intensités de la lumière de fluorescence $\frac{i_1}{i_2}$ par la relation :

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{E_1}{E_2} = \frac{E_{F_1}}{E_{F_2}} \times \frac{\lambda_2}{\lambda_1} = \frac{i_1}{i_2} \times \frac{\lambda_2}{\lambda_1}$$

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_2} \cdot \frac{I_1}{I_2} = \frac{i_1}{i_2}. \qquad (2)$$

IV) **Relation entre les grandeurs mesurées expérimentalement et le rapport théorique $\frac{I_1}{I_2}$.** — L'enregistrement des déviations du microphotomètre δ_1, δ_2 et δ pour les maxima des deux raies étudiées et pour le fond de plaque respectivement donne les densités optiques de ces raies (δ est supposé constant pour deux raies voisines) :

$$d_1 = \log_{10} \frac{\delta}{\delta_1}; \qquad d_2 = \log_{10} \frac{\delta}{\delta_2}.$$

On a défini ci-dessus l'intensité i de la lumière de fluorescence d'une raie, intensité liée à la densité optique par :

$$d = \gamma[\log_{10} it^p - C^{te}] \qquad \left(t \text{ temps de pose} ; p = \frac{\gamma'}{\gamma}\right).$$

On a donc les relations :

$$d_1 - d_2 = \log \frac{\delta_2}{\delta_1} = \gamma \log \frac{i_1}{i_2}$$

(notons qu'il est inutile de mesurer le fond de plaque pour deux raies situées dans la même région spectrale).

Les relations (1) et (2) établissent avec la précédente la formule reliant les grandeurs mesurées (d_1 et d_2) à la grandeur cherchée T qui est donc une température d'équilibre moyenne dans le temps de la décharge.

On peut écrire la relation définitive que l'on utilisera pour le calcul de T sous la forme :

$$\frac{1}{\gamma}(d_1 - d_2) = \log_{10}\left[\left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1}\right)^3 \cdot \frac{f_1}{f_2} \cdot \frac{A_1'}{A_2'} e^{-\frac{hc}{kT}(T_2 - T_1)}\right]. \qquad (3)$$

Le procédé imparfait de mesure du γ évoqué ci-dessus et les difficultés habituelles liées aux mesures de densités photographiques suffisent à rendre notre méthode expérimentale très critiquable. Signalons que nous reprendrons prochainement ces mesures avec des récepteurs photoélectriques, ce qui devrait supprimer une partie des causes d'erreurs sans toutefois éliminer les difficultés venant de la fluorescence des écrans de salicylate de sodium.

La solution théorique de toutes ces complications expérimentales serait évidemment l'utilisation de récepteurs thermiques dont l'emploi est très délicat dans notre région spectrale et semble encore peu répandu. Par ailleurs, à notre connaissance, ils n'ont pas encore été utilisés avec une source fonctionnant en impulsions.

Tous ces problèmes techniques ont ou auront une solution et la véritable approximation liée à l'utilisation de la formule (3) est bien celle de l'équilibre thermodynamique qui permet précisément d'expliciter les grandeurs qui interviennent en fonction de la température d'équilibre.

Nous donnerons d'abord le développement des calculs et nous discuterons plus loin la validité de cette hypothèse ainsi que le rôle joué par la réabsorption dans notre cas particulier.

D) Calcul des rapports d'intensité théoriques et expérimentaux. Détermination de la température T. — I) RAIES POUVANT ÊTRE UTILISÉES. — Nous avons vu que les calculs s'appliquaient en particulier aux doublets d'ions alcalinoïdes. C'est pourquoi nous avons utilisé des électrodes d'aluminium donnant essentiellement le spectre de Al_{III}. Dans le trou axial de telles électrodes on a introduit du chlorure d'ammonium afin d'exciter les raies de l'ion Cl_{VII} situées dans la région de blaze du réseau. En outre, nous nous sommes intéressée à l'émission du spectre des impuretés comme le silicium (Si_{IV}) toujours présent dans la décharge.

Précisons ici que les éléments ci-dessus ayant leurs électrons optiques sur la troisième couche ($n = 3$) sont plus intéressants que les éléments de la deuxième ligne. En effet, ces derniers ne peuvent avoir que des

états électroniques s ou p, ce qui limite le nombre de doublets émis : pratiquement seuls les premiers termes de la série principale $2s$-np seront émis avec intensité dans notre région spectrale. En outre, l'étude des doublets successifs d'une telle série n'est en général pas possible, la distance entre les deux premiers doublets de la série principale étant trop grande (les autres doublets sont faibles). Par exemple, l'azote N_V dont les raies de résonance sont à 1 239-1 243 Å émet un second doublet $2s$-$3p$ à 209 Å.

Au contraire, pour les ions de la troisième ligne on pourra étudier le doublet intense $3p$-$3d$ en général visible dans notre domaine spectral. Les calculs porteront donc sur les ions Al_{III}, Si_{IV} et Cl_{VII} et, en particulier, sur les transitions du doublet de résonance $3s$-$3p$ et du doublet le plus proche en longueur d'onde, c'est-à-dire $3p$-$3d$. Le choix du doublet de résonance est évidemment malheureux puisqu'il correspond à la réabsorption maximum mais on ne peut trouver en général deux autres doublets intenses et voisins visibles dans notre domaine spectral. Cependant pour l'aluminium Al_{III} dont les raies de résonance sont à 1 855-1 863 Å le choix était plus grand et nous avons fait les calculs théoriques pour de nombreuses transitions indiquées dans le tableau IV ; mais on verra que deux doublets seulement sont utilisables pratiquement.

II) Calculs effectués. — Les calculs théoriques sont résumés dans le tableau IV pour les trois ions considérés. La première colonne donne la transition de la raie étudiée dont la longueur d'onde en Å figure dans la dernière colonne. Les colonnes intermédiaires indiquent successivement les deux nombres quantiques principaux effectifs de chaque transition, puis les valeurs des fonctions $\mathcal{F}$ et $\mathcal{T}$ extrapolées dans les tableaux de Bates à partir des valeurs de n_l^* et $n_{l-1}^* - n_l^*$. Les facteurs A′ et f définis ci-dessus sont indiqués dans les colonnes suivantes (A′ étant proportionnel à la probabilité de transition de chaque raie). Notons ici que le calcul de f ne présente pas de difficultés (voir ci-dessus) mais que pour toute transition $3^2p_{3/2}$-n^2d il faut ajouter les deux valeurs de f correspondant aux deux valeurs de j possibles de l'état d $\left(\frac{3}{2} \text{ et } \frac{5}{2}\right)$; ces deux transitions donnent lieu en effet à deux raies non séparables. C'est pourquoi on a donné la valeur de f sous la forme $4 + 36$.

Les diverses raies d'un même ion ont ensuite été groupées deux par deux d'une façon que l'on justifiera plus loin et on a calculé la quantité $\log_{10}\left[\left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1}\right)^3 \frac{f_1}{f_2} \frac{A'_1}{A'_2}\right]$ la relation (3) explicitée s'écrivant :

$$\frac{1}{\gamma}(d_1 - d_2) = \log_{10}\left[\left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1}\right)^3 \frac{f_1}{f_2} \frac{A'_1}{A'_2}\right] - 0{,}6296\,(T_2 - T_1) \times \frac{1}{T}. \quad (4)$$

TABLEAU IV

Ion	Transition	n_e^*-1	n_e^*	$\mathcal{F}(n_e^*, l)$	$\mathcal{T}(n_e^*-1, n_e^*, l)$	A'	f	λ Å
Al III Z=3	$3\,^2S_{1/2} - 3\,^2P_{1/2}$	2,075	2,370	4,412	0,882	15,135	2	1862,782
	$3\,^2S_{1/2} - 3\,^2P_{3/2}$	2,075	2,372	4,420	0,880	15,15	4	1854,722
	$3\,^2P_{1/2} - 3\,^2D_{3/2}$	2,370	2,95	2,478	0,832	4,25	20	1605,776
	$3\,^2P_{3/2} - 3\,^2D$	2,372	2,95	2,478	0,833	4,265	4+36	1611,849
	$3\,^2P_{1/2} - 4\,^2S_{1/2}$	3,092	2,370	4,412	0,444	3,84	2	1379,670
	$3\,^2P_{3/2} - 4\,^2S_{1/2}$	3,092	2,372	4,420	0,444	3,86	4	1384,144
	$3\,^2P_{1/2} - 4\,^2D_{3/2}$	2,370	3,939	5,178	-0,015	0,0062	20	892,056
	$3\,^2P_{3/2} - 4\,^2D$	2,372	3,939	5,178	-0,014	0,0056	4+36	893,905
	$3\,^2P_{1/2} - 5\,^2S_{1/2}$	4,098	2,370	4,412	-0,147	0,423	2	855,040
	$3\,^2P_{3/2} - 5\,^2S_{1/2}$	4,098	2,372	4,420	0,148	0,426	4	856,768
Si IV Z=4	$3\,^2S_{1/2} - 3\,^2P_{1/2}$	2,196	2,449	4,752	0,908	18,617	2	1402,73
	$3\,^2S_{1/2} - 3\,^2P_{3/2}$	2,196	2,451	4,761	0,907	18,645	4	1393,73
	$3\,^2P_{1/2} - 3\,^2D_{3/2}$	2,449	2,936	2,444	0,897	4,81	20	1122,495
	$3\,^2P_{3/2} - 3\,^2D$	2,451	2,936	2,444	0,898	4,82	4+36	1128,326
Cl VII Z=7	$3\,^2S_{1/2} - 3\,^2P_{1/2}$	2,415	2,594	5,377	0,950	26,08	2	813,002
	$3\,^2S_{1/2} - 3\,^2P_{3/2}$	2,415	2,597	5,391	0,949	26,15	4	800,698
	$3\,^2P_{1/2} - 3\,^2D_{3/2}$	2,594	2,918	2,402	0,980	5,54	20	598,211
	$3\,^2P_{3/2} - 3\,^2D$	2,597	2,918	2,402	0,981	5,55	4+36	604,785

III) RÔLE DE LA RÉABSORPTION. — Les calculs qui précèdent découlant de l'hypothèse de l'équilibre thermique vont donner des résultats comportant une erreur liée à cette approximation. Or, on pouvait prévoir sans faire les calculs que la réabsorption de notre source n'était pas négligeable et que nous obtiendrions des températures différentes selon les couples de raies utilisés pour le calcul. Effectivement le rapport des intensités des deux raies de résonance $3s$-$3p$ est en général

différent du rapport des intensités théoriques de $\frac{1}{2}$ (f_1/f_2 avec nos notations) ; ce rapport, variable avec les conditions de la décharge, est en moyenne de 0,7.

Le plasma réel de la décharge peut donc être représenté plutôt en seconde approximation par une région centrale en équilibre thermique entourée d'une région plus froide où se produit la réabsorption et qu'on peut supposer aussi en équilibre thermique à la température T′.

Cependant les calculs de température seront faits à partir de l'équation (4) mais avant de les aborder nous allons évaluer la fraction d'intensité lumineuse réabsorbée pour chaque raie afin de sélectionner les couples de raies susceptibles de donner les résultats les plus valables.

Cette évaluation sera faite à partir de la nouvelle hypothèse d'équilibre dans la région absorbante (T′) et nous donnerons pour une température T′ fixe de 50 000° (choisie de façon à avoir un chiffre inférieur ou au plus égal aux températures T trouvées pour toutes les conditions de décharge étudiées) le rapport $\frac{\Phi_1}{\Phi_2}$ des fractions d'énergie lumineuse réabsorbées pour deux raies (d'un même ion) dont nous voulons étudier le rapport des intensités $\frac{I_1}{I_2}$.

Parmi les différents couples de raies que l'on peut former à partir de deux doublets, il faudra donc choisir ceux pour lesquels le rapport $\frac{\Phi_1}{\Phi_2}$ est le plus voisin de l'unité.

L'énergie lumineuse absorbée par une couche supposée optiquement mince contenant un nombre total N d'atomes ou d'ions dans l'état quantique n est donnée par :

$$E = NBh\nu \times E_0 \qquad (E_0 \text{ énergie émise})$$

B étant la probabilité d'absorption entre l'état n et un état voisin m plus excité.

B est lié à la probabilité d'émission A entre les mêmes états par la relation d'Einstein :

$$B = \frac{g_m}{g_n} \frac{c^3}{8\pi h\nu^3} A,$$

où les g sont les poids statistiques des états qui interviennent.

La probabilité A a été mise sous la forme (voir p. 1282) :

$$A = \frac{64\pi^4}{3h} \frac{1}{g_m \lambda^3} \times \frac{1}{Z^2} \cdot f A'$$

ce qui donne en conservant toujours les mêmes notations :

$$B = \frac{8\pi^3}{3h^2} \frac{1}{g_n Z^2} \cdot f . A'$$

a relation de Boltzmann appliquée à la région de réabsorption donne :

$$N = N_0 \frac{g_n}{g_0} e^{-\frac{E'}{kT'}}$$

$_n$ et E' se rapportant à l'état quantique n, c'est-à-dire à l'état le moins xcité de la transition.

On a donc mis E sous la forme :

$$E = \frac{8\pi^3}{3h} \cdot \frac{\nu}{Z^2} \cdot f \cdot A' \frac{N_0}{g_0} e^{-\frac{E'}{kT'}} \times E_0.$$

Le facteur Φ que nous voulons calculer est, d'après ce qui précède, $= \frac{E}{E_0}$ et par suite :

$$\frac{\Phi_1}{\Phi_2} = \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \cdot \frac{f_1 A'_1}{f_2 A'_2} e^{-\frac{1}{kT'}(E'_1 - E'_2)}.$$

On donne dans le tableau V les valeurs du rapport $\frac{f_1 A'_1}{f_2 A'_2}$, puis de exponentielle (calculée pour T' = 50 000°) et enfin du rapport $\frac{\Phi_1}{\Phi_2}$ pour s différents couples de raies représentés dans la première colonne par rapport de leurs longueurs d'onde. Le tableau V comporte trois pares correspondant à chacun des trois ions étudiés ; nous allons discuter s conclusions que l'on peut en tirer en indiquant immédiatement si les ont été vérifiées par les calculs de température

1) *Aluminium : ion* Al_{III}. — Les trois premières lignes du tableau ne nt que rappeler, pour chaque doublet étudié, la raie la moins réabrbée (deux fois moins) ce qui amènerait déjà à grouper les raies de eux doublets en deux couples correspondant respectivement à la absorption minimum et à la réabsorption double. Cette remarque est lable pour les trois ions considérés mais les transitions analogues roupées par doublets ne figurent pas dans le tableau pour le silicium le chlore.

On donne ensuite les rapports $\frac{\Phi_1}{\Phi_2}$ pour les quatre couples possibles nstitués à partir des deux premiers doublets (1 863-1 855 et 1 612-606). Les couples $\frac{1\,606}{1\,863}$ et $\frac{1\,612}{1\,855}$ formés en accord avec la première marque correspondent à une réabsorption du même ordre pour les eux raies surtout si l'on suppose T' > 50 000°, ce qui est certainement cas pour une forte capacité de la décharge. En effet, d'après le bleau V, le couple $\frac{1\,612}{1\,863}$ devrait donner un résultat tout aussi valable ais une température beaucoup plus faible (voir relation (4) p. 1286) ; or, s calculs conduisent bien à une valeur de T nettement inférieure mais i varie peu avec la capacité et qui décroît même pour la décharge

d'étincelle glissante correspondant à la capacité maximum de 2 μF. Ce tendrait donc à prouver que l'on a, au moins dans ce dernier ca $T' > 50\,000°$, ce qui entraîne bien un coefficient $\frac{\Phi_1}{\Phi_2}$ voisin de l'unité pou les couples $\frac{1\,606}{1\,863}$ et $\frac{1\,612}{1\,855}$ et supérieur à deux pour le couple $\frac{1\,612}{1\,863}$. Po

Tableau V

Rôle de la réabsorption

ALUMINIUM

$\frac{\lambda_1}{\lambda_2}$	$\frac{A'_1 f_1}{A'_2 f_2}$	$e^{-\frac{1}{kT'}(E'_1-E'_2)}$	$\frac{\Phi_1}{\Phi_2}$
1863/1855	0,5	1	0,497 ∼ 0,5
1606/1612	0,5	1	0,5
1380/1384	0,5	1	0,5
1606/1863	2,8	0,211	0,68
1612/1855	2,8	0,209	0,67
1612/1863	5,6	0,209	1,35
1606/1855	1,4	0,211	0,34
1606/1380	11	1	9,4
1612/1384	11	1	9,4
1606/1384	5,5	1	4,7
1612/1380	22	1	18,8

SILICIUM

$\frac{\lambda_1}{\lambda_2}$	$\frac{A'_1 f_1}{A'_2 f_2}$	$e^{-\frac{1}{kT'}(E'_1-E'_2)}$	$\frac{\Phi_1}{\Phi_2}$
1122/1403	2,58	0,127	0,4
1128/1394	2,58	0,125	0,4
1128/1403	5,16	0,125	0,8
1122/1394	1,29	0,127	0,2

CHLORE

$\frac{\lambda_1}{\lambda_2}$	$\frac{A'_1 f_1}{A'_2 f_2}$	$e^{-\frac{1}{kT'}(E'_1-E'_2)}$	$\frac{\Phi_1}{\Phi_2}$
598/813	2,12	0,028	0,08
605/801	2,12	0,027	0,07
605/813	4,24	0,027	0,15
598/801	1,06	0,028	0,04

ite, les températures plus élevées obtenues avec les deux premiers uples semblent plus valables et on peut considérer que le résultat rrespondant sera d'autant plus au-dessus de la température réelle ue T′ sera plus faible. Autrement dit, l'erreur due à la réabsorption t relativement plus importante pour les décharges à faible capacité ui donnent T donc T′ plus faible).

Les résultats à peu près corrects sur T, obtenus avec les cou-es $\frac{1\,606}{1\,863}$ et $\frac{1\,612}{1\,855}$ ne sont donc dus qu'au fait que la réabsorption est jus-ment pour les températures atteintes du même ordre pour les deux ies. Les valeurs de T seront donc données uniquement pour ces deux uples de raies ; elles sont bien les plus voisines et sont encadrées par s valeurs données par les deux autres couples (en particulier avec $\frac{1\,606}{1\,855}$ 1 obtient une température beaucoup plus élevée). Le résultat à retenir t donné par le couple $\frac{1\,606}{1\,863}$ faisant intervenir la raie la moins absorbée e chaque doublet ; la température obtenue avec le couple $\frac{1\,612}{1\,855}$ ne sert u'à donner une idée de la réabsorption pour chaque type de décharge.

La discussion se rapportant aux couples constitués à partir des deux itres doublets (1 612-1 606 et 1 384-1 380) est beaucoup plus simple ir le tableau V montre immédiatement que la réabsorption des raies u doublet 1 384-1 380 est environ 10 fois plus faible que celle de iutre doublet. Dans ces conditions ces deux doublets ne peuvent être ssociés.

2) *Chlore : ion* Cl_{VII}. — Le cas du chlore se discute exactement omme celui de l'aluminium puisqu'il s'agit des mêmes transitions ıais la différence essentielle mise en évidence dans le tableau V par la ıleur des coefficients $\frac{\Phi_1}{\Phi_2}$ est la réabsorption environ 10 fois plus impor-nte du doublet de résonance.

Les résultats obtenus avec le chlore seront donc nettement moins ons ; on trouve des températures un peu trop élevées dans l'ensemble ıais comme les chiffres obtenus sont très comparables à ceux donnés ar les mêmes doublets de Al_{III} alors qu'ils ne devraient pas être utili-ıbles, tout comme les températures obtenues en comparant les dou-lets $3p$-$3d$ et $3p$-$4s$ de Al_{III}, il faut en conclure que la réabsorption des ns Cl_{VII} est beaucoup moins importante que celle des ions Al_{III}. Ceci eut être vérifié par des calculs de réabsorption analogues à ceux faits -dessus. Le rapport $\frac{\Phi_1}{\Phi_2}$ pour les raies 1 863 de Al_{III} et 813 de Cl_{VII} se ılcule de la même façon et s'écrit :

$$\frac{\Phi_1}{\Phi_2} = \frac{\lambda_2}{\lambda_1}\left(\frac{Z_2}{Z_1}\right)^2 \times \frac{f_1 A'_1}{f_2 A'_2}\,\frac{N_0}{N'_0}$$

puisqu'il s'agit ici de raies de deux ions de degré d'ionisation différents ; N_0 et N'_0 sont les nombres d'ions Al_{III} et Cl_{VII} respectivement, dans l'état fondamental ; dans le cas de l'équilibre thermique, on a nécessairement : $N_0 \gg N'_0$ puisqu'il faut une énergie de 295 eV pour obtenir des ions Cl_{VII} dans l'état de base et une énergie de 25 eV pour obtenir des ions Al_{III}. Par suite :

$$\frac{\Phi_1}{\Phi_2} = 1,4 \frac{N_0}{N'_0} \gg 1.$$

En accord avec ces considérations théoriques, remarquons encore que dans le cas du chlore, le rapport expérimental des intensités des deux raies de résonance est plus voisin de 0,5 que pour les mêmes raies de Al_{III}.

On obtient ainsi, avec les raies de Cl_{VII}, des températures peu différentes pour les trois premiers couples de raies (tableau V), la température la plus faible étant donnée par le couple $\frac{605}{813}$ et considérée comme la valeur la plus correcte. D'autre part, les températures obtenues varient peu avec la capacité de la décharge ce qui s'explique par la remarque faite à propos de l'ion Al_{III} relative à la variation de l'erreur due à la réabsorption en fonction de T' donc en fonction de la capacité.

3) *Silicium* : *ion* Si_{IV}. — Le cas du silicium est physiquement différent de celui des ions précédents puisque cet élément est une impureté donc à une concentration très faible dans la décharge. La réabsorption sera sans doute moindre et les différents couples de raies donnent en effet des températures peu dispersées mais plus faibles que celles obtenues avec les raies des ions précédents. Comme d'après le tableau V ces températures devraient être trop élevées (et en particulier plus élevées que celles obtenues avec Al_{III}), on peut en déduire que la réabsorption est négligeable.

IV) Résultats. Valeurs de T. — Les différences de densité optiqu à déterminer ont été mesurées sur différents spectres correspondan à des temps de pose variables. On a pris la moyenne des valeurs obtenues. Les calculs ont été faits pour des spectres d'étincelles glissantes d'une part, d'étincelles initiées d'autre part (dans tous les cas avec des électrodes d'aluminium remplies de chlorure d'ammonium). Une étude en fonction de la capacité a été faite avec $C = 0,5$; 1 ; 1,5 ; 2 μF dans le cas des étincelles glissantes (tension de [illegible] kV environ et self résiduelle du circuit) et $C = 2$; 4 ; 8 μF dans le cas des étincelles initiées (tension de 15.5 kV, self résiduelle). Enfin, on a fait une comparaison des générateurs I et II dans le seul cas pratique où cela était possible, c'est-à-dire avec des étincelles initiées et une capacité de 2 μF chargé sous 15,5 kV.

L'ensemble des résultats numériques est donné dans le tableau VI omportant trois parties relatives à la variation de capacité dans le cas es étincelles glissantes d'une part, des étincelles initiées d'autre part à la comparaison des deux générateurs. Dans chaque partie, on donne

TABLEAU VI

TEMPERATURES DES DECHARGES

ETINCELLES GLISSANTES

Élément	Raies / Capacité	0,5 μF		1 μF		1,5 μF		2 μF	
	λ_1/λ_2	$d_1 - d_2$	T°	$d_1 - d_2$	T°	$d_1 - d_2$	T°	$d_1 - d_2$	T°
Al III	1606/1863	−0,08	53 000	−0,01	60 000	0,07	70 000	0,08	72 000
	1612/1855	−0,03	58 000	0,03	66 000	0,14	84 000	0,19	99 000
Si IV	1122/1403			−0,45	44 000	−0,33	51 000	−0,29	51 000
	1128/1394			−0,48	43 000	−0,34	51 000	−0,29	53 000
	1128/1403			−0,32	40 000	−0,21	45 000	−0,18	46 000

ETINCELLES INITIEES

Élément	Raies / Capacité	2 μF		4 μF		8 μF	
	λ_1/λ_2	$d_1 - d_2$	T°	$d_1 - d_2$	T°	$d_1 - d_2$	T°
Al III	1606/1863	0,02	63 000	0,08	72 000	0,12	80 000
	1612/1855	0,07	73 000	0,12	81 000	0,18	95 000
Cl VII	598/913	−0,51	77 000	−0,57	74 000	−0,5	78 000
	605/813	−0,31	75 000	−0,29	77 000	−0,27	78 000

ETINCELLES INITIEES : 2 μF − 15,5 KV

Élément	λ_1/λ_2	Générateur I		Générateur II	
		$d_1 - d_2$	T°	$d_1 - d_2$	T°
Al III	1606/1863	−0,10	51 000	−0,02	59 000
	1612/1855	−0,06	56 000	0,06	70 000
Cl VII	605/813			−0,38	71 000

gauche les couples de raies utilisés, représentés par le rapport de eurs longueurs d'onde puis, pour chaque valeur de la capacité indiuée dans la première ligne, la valeur de $d_1 - d_2$ et celle de T obtenue partir de l'équation (4) (p. 1286).

Les chiffres obtenus pour T n'ont été retenus que pour les couples onnant une valeur suffisamment correcte, conformément aux discusons précédentes sur la réabsorption. D'où l'emploi des raies de résoance pour tous les ions, même pour Al_{III} dont les doublets obser-

vables sont plus nombreux. Notons à ce sujet que les raies de cet io situées dans la région de blaze (857-855 et 894-892 Å) ont une intensi extrêmement faible, la probabilité d'émission correspondante étant tr petite (voir tableau IV). Ces doublets n'ont par suite pu être utilis pour déterminer T mais nous avons vérifié que pour une densité no male du doublet 855-857 Å, l'équation (4) établissait bien que le raies 894-892 Å n'étaient pas visibles photographiquement.

1) *Température des étincelles glissantes.* — Les température données correspondent aux raies de Al_{III} et de Si_{IV} seulement, car les raie de Cl_{VII} situées à 598 et 605 Å ne sont pas séparables de raies voisine assez nombreuses dans cette région spectrale avec l'étincelle glissant (voir spectres 3 et 5 de la figure 1).

On voit que la réabsorption, se traduisant par la dispersion de divers chiffres de température obtenus, devient notable pour le décharges avec une capacité de 2 μF. La valeur la plus correcte pou T, conformément aux calculs de réabsorption, a été soulignée et o peut estimer que le chiffre de *53 000°* obtenu pour une décharge d 0,5 μF est assez correct mais il est difficile de préciser si la tempéra ture réelle de la décharge de 2 μF est inférieure ou supérieure au chiffr obtenu de *72 000°*.

Les températures données par l'ion Si_{IV} sont plus faibles et peu varia bles comme on l'avait annoncé. Les résultats donnés par les trois cou ples de raies les plus intéressants sont indiqués pour montrer que l réabsorption semble très faible. Nous ne considérerons cependant pas qu les températures de l'ordre de *50 000°* obtenues avec le silicium son nécessairement les plus correctes car il est possible que les ions prove nant des impuretés soient plus éloignés du centre de la décharge qu les ions venant des électrodes ou bien que leur excitation se produis plus tard dans le cours de la décharge c'est-à-dire quand la tempéra ture a déjà diminué. A l'appui de la première interprétation, noton que dans le cas des étincelles initiées les raies de l'ion Si_{IV} sont trè faibles (les calculs de T n'ont pu être faits avec ces raies) donc que l silicium provient vraisemblablement en grande partie du support d l'étincelle glissante entourant la décharge. Les raies de cet élémen seraient ainsi émises dans une région où la température est un peu plu basse, peut-être justement là où se produit la réabsorption des raie émises au centre de la décharge.

2) *Température des étincelles initiées.* — Les températures don nées correspondent aux raies de Al_{III} et Cl_{VII}, ces dernières étant ic utilisables avec ce type de décharge (voir ci-dessus). Par contre on vien de voir que les raies de Si_{IV} étaient trop faibles pour être utilisées.

Notons immédiatement que la réabsorption varie moins nettemen avec la capacité que dans le cas des étincelles glissantes et qu'elle sem ble moins importante.

Les chiffres de température soulignés peuvent être considérés comme s plus corrects et par ailleurs, les résultats donnés par le chlore sont us erronés pour les raisons indiquées lors des calculs de réabsorption.

3) *Comparaison des deux générateurs et des deux types de écharge.* — Les températures obtenues pour une décharge initiée cor- espondant à une capacité de 2 μF et à une tension de 15,5 kV mon- ent que les condensateurs à faible inductance donnent une tempéra- ire *supérieure d'environ 10 000°* à celle donnée par le générateur dustriel I.

Notons ici la différence de la température de la même décharge (2 μF u générateur I) selon s'il s'agit d'une étincelle glissante ou d'une étin- elle initiée. En se plaçant dans les cas de réabsorption minimum pour ire la comparaison, on peut même préciser qu'on obtient des *tempé- atures voisines* (50 000°) *avec une décharge glissante de 0,5 μF et vec une décharge initiée de 2 μF*. Mais il faut remarquer que les eux séries d'expériences n'ont pas été faites avec la même tension de arge (20 kV et 15,5 kV environ).

4) *Erreur expérimentale sur T.* — Il peut être intéressant d'éva- er l'erreur sur T due uniquement aux mesures expérimentales pour voir une idée de la précision qu'on obtiendrait en absence de toute absorption et en négligeant les erreurs liées aux approximations éoriques du calcul de A.

Notons avant de faire le calcul que les températures d'étincelles itiées dans le cas d'une capacité de 2 μF du générateur II sont indi- iées dans la deuxième et dans la troisième partie du tableau VI et corres- ondent à des mesures indépendantes faites sur des films différents. écart entre les valeurs calculées dans les deux cas doit se justifier iquement par l'évaluation des erreurs expérimentales. Ces erreurs rtent sur les deux facteurs :

a) γ. On a déjà parlé de sa mesure et on a vu que $|\Delta\gamma| = 0,1$.

b) $d_1 - d_2$.

Des mesures répétées des déviations δ du microphotomètre pour une ie donnée ont montré que l'on pouvait prendre :

$$\Delta\delta \leqslant 2 \text{ mm}.$$

Comme :

$$d_1 - d_2 = \log_{10} \frac{\delta_2}{\delta_1}$$

$$\Delta\, |\, d_1 - d_2\, | = \text{M}\Delta\delta \left(\frac{1}{\delta_2} + \frac{1}{\delta_1}\right).$$

En prenant pour δ_1 et δ_2 des déviations moyennes, on obtient :

$$\Delta\, |\, d_1 - d_2\, | \leqslant 0,02.$$

L'erreur sur T se calcule à partir de l'équation (4) (p. 1286), ce qu[i] donne :

$$0{,}6296\,(T_2 - T_1)\frac{\Delta T}{T^2} = \frac{\Delta\gamma}{\gamma^2}\,|\,d_1 - d_2\,| + \frac{1}{\gamma}\Delta\,|\,d_1 - d_2\,|.$$

En prenant :

$$\gamma = 0{,}8 \qquad |\,d_1 - d_2\,| \leqslant 0{,}3$$

et :

$$0{,}6296\,(T_2 - T_1) \geqslant 40\,000$$

il vient :

$$\frac{\Delta T}{T^2} < \frac{10^{-4}}{4}\left(\frac{3}{64} + \frac{0{,}2}{8}\right) < 2 \times 10^{-6}$$

ce qui donne une *erreur relative* $\frac{\Delta T}{T}$ *de 10 p. 100 pour une tempéra[-] ture de 50 000°.*

E) **Conclusions.** — Il faut noter tout d'abord que les températures qu[i] nous venons d'évaluer doivent s'interpréter comme des température[s] moyennes dans l'espace entre les électrodes puisque les raies sont émi[-] ses, d'une part sur toute la hauteur de l'étincelle (l'appareil n'est pa[s] stigmatique) et d'autre part à toutes les distances radiales de l'axe d[u] canal de la décharge.

Si une étude de la température en fonction de la position dans l[a] décharge était possible, il est probable que l'on obtiendrait de notable[s] différences entre les températures des régions au voisinage de l'élec[-] trode au potentiel, ou de l'électrode à la masse (cas de l'étincelle glis[-] sante) ou au voisinage de l'anode (cas de l'étincelle initiée) ; il faudrai[t] alors supposer un équilibre thermodynamique local dans chaqu[e] domaine étudié.

Des résultats qui viennent d'être présentés on peut conclure qu'*un[e] haute température (de 50 000 à 100 000°) est caractéristique de[s] décharges condensées dans le vide* dont l'étude spectrographique [a] fait l'objet du début de ce travail.

Remarquons que les chiffres que nous avons obtenus sont en accor[d] avec les valeurs calculées par d'autres auteurs pour des décharge[s] condensées du même type mais d'énergie plus faible : Mandelshtam (60[)] admet finalement une température maximum de 40 000°-50 000° pou[r] une étincelle dans l'air avec une capacité de 0,25 µF et une tension d[e] 15 kV, tandis que Glaser (29) donne une température de l'ordr[e] de 40 000° pour une décharge sous haute pression (10 à 16 atmosphères[)] d'une capacité de 1,25 µF sous 15 kV.

Par ailleurs, la seule étude de ce genre, à notre connaissance, concer[-] nant une étincelle dans le vide (1) fournit une température de 45 000° avec les conditions électriques 0,27 µF, 35 à 40 kV. Les auteurs on[t]

tilisé comme nous-même le doublet de résonance de Al_{III} 1 855-1 863 Å omparé à la raie 1 606 Å. D'après leurs discussions la réabsorption emble encore moins importante que dans notre cas mais aucune étude omparative avec des raies d'autres éléments n'a pu être faite. Notons galement que le calcul des probabilités d'émission semble un peu oins rigoureux que le nôtre car les auteurs ont négligé l'effet des lectrons des couches intérieures sur l'électron optique alors que nous vons calculé les éléments de matrice de chaque raie d'un doublet onné, dans le cas du couplage de Russell-Saunders.

Les valeurs de température très comparables que nous avons obteues avec des ions correspondant à des énergies extrêmement difféentes (Al_{III} et Cl_{VII}) montrent que l'hypothèse d'une température d'équibre du plasma est assez correcte, alors que des calculs de « température 'excitation » sont souvent conduits en admettant implicitement l'exisence d'une température différente pour chaque degré d'ionisation (64).

On sait par ailleurs que l'hypothèse de l'équilibre thermique se jusfie dans le cas d'un milieu de haute densité puisque le temps de elaxation (définissant précisément le temps d'établissement de l'équiibre) est inversement proportionnel à la densité de particules (59). Or es mesures de demi-largeur de la raie de l'hydrogène Lyman α faites ur nos enregistrements nous ont donné en négligeant la réabsorption ne densité de particules de l'ordre de 10^{17} par centimètre cube pour ne décharge d'étincelle glissante de 0,5 µF seulement. Cette densité st de l'ordre de celles évaluées par Mandelshtam (42) dans le cas d'une tincelle condensée à la pression atmosphérique, étincelle à laquelle il ttribue par ailleurs une température de 40 000° ; dans ces conditions l évalue le temps de relaxation à environ 10^{-7} seconde ce qui est par uite valable pour nos décharges (la densité et la température étant peu lifférentes). Comme la durée de nos étincelles est plus de 100 fois upérieure à ce temps on peut supposer que l'excitation des ions proluits au moment de la rupture a bien lieu dans un milieu en équilibre hermique.

Cette dernière remarque tout en justifiant l'hypothèse de l'équilibre hermodynamique dans le cas des étincelles condensées dans le vide xplicite en même temps la véritable hypothèse faite sur le plasma de a décharge. Nous avons en effet admis en appliquant la méthode l'Ornstein, non seulement l'existence de l'équilibre thermique mais sa ermanence pendant toute la période d'excitation des ions étudiés. Or il st vraisemblable d'admettre que l'excitation des ions de plus grande énergie se produit pendant la première ou la seconde demi-oscillaion (42) mais il est encore plus intuitif que l'équilibre thermique supposé après la rupture (donc précisément au début de la décharge) ne se maintiendra pas dans le vide pendant toute la durée de celle-ci. La lurée de l'état d'équilibre sera, d'ailleurs d'autant plus courte que la empérature et la pression au début de la décharge seront plus élevées

(ce qui est en accord avec les discussions sur l'importance de la réab sorption).

La définition d'une « température moyenne » dans le temps ne s'appl quant absolument pas à une décharge où le nombre d'ions émetteur est fonction à la fois du temps et de la température de la décharge (35 il est préférable de considérer que les résultats assez cohérents qu nous avons obtenus donnent une idée de la *température du plasm au début de la décharge* lorsque l'équilibre thermique s'est établi.

Nos résultats, bien qu'encourageants ne sont cependant qu'une pre mière étape vers la mesure des températures des décharges condensées On a vu que cette étude doit être reprise avec des récepteurs photoélec triques pour éliminer quelques difficultés dues à la technique photo graphique ; il est tout aussi nécessaire d'étudier avec cette méthode l'émission en fonction du temps de nos étincelles et en particulier de raies d'ions de plus grande énergie (ions alcalinoïdes). Cette étude pré cisera l'instant de la décharge où l'émission des raies d'ions de diffé rents degrés d'ionisation et du fond continu (disposition de la figure 5 est maximum et elle permettra en même temps de calculer une « tem pérature d'excitation » correcte correspondant à l'instant optimum sélec tionné pour chaque couple de raies.

Une étude de la température de la décharge en fonction de la dis tance à l'une ou l'autre électrode est plus délicate avec notre appareil lage ; avec l'étincelle glissante elle n'est pas possible et pour des étin celles de ce type, de 2 mm de hauteur, on mesurera toujours un température moyenne entre les électrodes ; avec l'étincelle initiée il ser intéressant de disposer d'un diaphragme sélectionnant des régions a voisinage de l'anode ou de l'initiateur (fig. 3).

L'étude de l'émission des décharges condensées dans le vide au cour du temps et une évaluation plus précise et plus correcte des tempéra tures d'excitation sera donc la suite de ce travail. Par ailleurs il ser intéressant d'essayer d'appliquer la théorie de l'élargissement des raie spectrales sous l'influence du champ statistique inter-ionique (théori de Holtsmark) à nos plasmas complexes pour avoir une idée des den sités de particules. Des premières évaluations ont déjà été faites sur le raies de l'hydrogène Lyman α et β mais il est difficile de tenir compt de la réabsorption et par ailleurs de préciser les densités ioniques d'ion d'éléments et de degrés d'ionisation différents. Mais comme pour l mesure des températures une étude de la variation du profil en fonc tion du temps est certainement aussi difficile qu'intéressante.

(Laboratoire des Hautes Pressions (service de l'ultraviolet du C. N. R. S. Bellevue, S.-et-O.).

BIBLIOGRAPHIE

(1) E. A. Akimov et I. P. Malkou. — *Opt. i Spektrosk.*, 1959, **6**, 96.
(2) G. Balloffet et J. Romand. — *C. R. Acad. Sci.*, 1958, **246**, 733.
(3) H. Bartels et R. Beuchelt. — *Zeit. für Phys.*, 1957, **149**, 608.
(4) D. R. Bates et A. Damgaard. — *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 1949, A **242**, 101.
(5) K. M. Bills. — *Œsterr. Chemiker Ztg.*, 1954, **55**, 73.
(6) L. et E. Bloch. — *Ann. de Phys.*, 1926, **6**, 409.
(7) L. et E. Bloch. — *C. R. Acad. Sci.*, 1933, **197**, 679.
(8) K. Bockasten. — *Arkiv f. Fysik*, 1955, **9**, 457.
(9) I. S. Bowen et R. A. Millikan. — *Phys. Rev.*, 1924, **23**, 1.
(10) I. S. Bowen et R. A. Millikan. — *Phys. Rev.*, 1925, **25**, 295.
(11) R. Breckpot et K. Marzec. — *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1949, **58**, 280.
(12) R. Breckpot et C. Gobert. — *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1950, **59**, 102.
(13) C. M. Cundall et J. D. Craggs. — *Spectrochim. Acta*, 1957, **9**, 68.
(14) E. U. Condon et G. H. Shortley. — *The Theory of Atomic Spectra*. Cambridge, 1953, 237.
(15) R. W. Ditchburn et D. W. O. Heddle. — *Proc. Roy. Soc.*, 1953, A **220**, 61.
(16) B. Edlén. — *Nova Acta Reg. Soc. Sci. Upsal.*, 1934, **9**, 3.
(17) A. Einstein. — *Physik. Zeit.*, 1917, **18**, 121.
(18) W. Elenbaas. — *Philips Res. Reports*, 1947, n° 2.
(19) O. B. Falkova. — *Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 1955, **19**, 149.
(20) O. B. Falkova. — *Zavodsk. Lab.*, 1955, **21**, 1083.
(21) V. A. Fassel et R. W. Tabeling. — *Spectrochim. Acta*, 1956, **8**, 201.
(22) V. A. Fassel et W. A. Gordon. — *Anal. Chem.*, 1958, **30**, 179.
(23) V. A. Fassel, W. A. Gordon, R. Jasinski, M. Evans et T. Altpeter. — Comm. au VII[e] Congrès de Spectroscop., Liège, 1958.
(24) W. Finkelnburg et Th. Peters. — *Hand. der Physik*, Springer Verlag, 1957, **28** II, 79.
(25) P. T. G. Flynn. — *Proc. Phys. Soc.*, 1956, **69**, 748.
(26) E. Fünfer. — *Zeit. f. ang. Phys.*, 1949, **1**, 295.
(27) W. R. S. Garton. — *J. Sci. Instr.*, 1959, **36**, 11.
(28) A. Gatterer. — *Spectrochim. Acta*, 1948, 214.
(29) G. Glaser. — *Z. Naturforsch.*, 1951, **6** *a*, 706.
(30) H. Gleichauf. — *J. Appl. Phys.*, 1951, **22**, 535.
(31) G. R. Harrison, R. C. Lord et J. R. Loofbourow. — *Practical Spectroscopy*. Prentice Hall, N. Y., 1948, 426.
(32) G. R. Harrison. — *Metals and Alloys*, 1936, **7**, 290.
(33) *Hilger Journal*, 1957, **4**, 19.
(34) W. Hopwood et J. D. Craggs. — *J. O. S. A.*, 1947, **37**, 560.
(35) L. Huldt. — *Spectrochim. Acta*, 1955, **7**, 264.
(36) E. C. Y. Inn. — *Spectrochim. Acta*, 1955, **7**, 65.
(37) W. W. A. Johnson et D. P. Norman. — *Ind. and Eng. Chem.*, 1943, **15**, 119.
(38) N. M. Kagan et L. N. Filimonov. — *Zavodsk. Lab.*, 1957, **23**, 185.
(39) E. Luscher. — *La Metallurgia Italiana*, IV Session Spettrochim., 1956, 48.

(40) S. L. Mandelshtam et O. B. Falkova. — *Zavodsk. Lab.*, 1950, **16**, 430.
(41) S. L. Mandelshtam et N. K. Sukhodreu. — *Zhur. Eksp. Teoret. Fi*
1953, **24**, 701.
(42) S. L. Mandelshtam. — *Spectrochim. Acta*, 1959, 255.
(43) R. C. Mason. — *Physica*, 1938, **5**, 777.
(44) J. R. McNally, G. R. Harrison et E. Rowe. — *J. O. S. A.*, 194
37, 93.
(45) W. F. Meggers. — *J. O. S. A.*, 1941, **31**, 39 et 605.
(46) H. Meier. — *Zeit. für Phys.*, 1957, **149**, 40.
(47) L. S. Ornstein, J. G. Eymers et J. Wouda. — *Proc. Sect. Sci. Ams*
Acad., 1931, **34**, 505.
(48) D. M. Packer et C. Lock. — *J. O. S. A.*, 1951, **41**, 699.
(49) W. L. Parker et L. W. Phillips. — *Phys. Rev.*, 1941, **60**, 301.
(50) W. E. Richeson. — *R. S. I.*, 1958, **29**, 99.
(51) J. Romand et B. Vodar. — *Spectrochim. Acta*, 1956, **8**, 229.
(52) J. Romand et B. Vodar. — *Rev. d'Optique*, 1958, **37**, 329.
(53) J. Romand, G. Balloffet et B. Vodar. — *Spectrochim. Acta*, 1959, 45
(54) J. Romand et G. Balloffet. — *C. R. Acad. Sci.*, 1957, **244**, 739.
(55) J. Romand, G. Balloffet et B. Vodar. — *C. R. Acad. Sci.*, 195
240, 412.
(56) J. Romand et G. Balloffet. — Comm. au XVIIIe Congrès du G. A. M. S
Paris, 1955.
(57) B. Rosen. — *Rev. Univers. Mines*, 1953, **9**, 445.
(58) E. F. Runge et F. R. Bryan. — *Spectrochim. Acta*, 1958, **12**, 96.
(59) L. Spitzer. — *Physique des gaz complètement ionisés.* Dunod, Pari
1959, 84.
(60) N. K. Sukhodrev et S. L. Mandelshtam. — *Opt. i Spektrosk.*, 195
6, 473.
(61) J. Surugue. — *Techniques générales du laboratoire de physique.* II
C. N. R. S. Paris, 1952, 28.
(62) N. S. Sventitskii, K. A. Sukhenko, P. P. Galonov, O. B. Falkova
M. C. Alpatov et K. I. Tatianov. — *Zavodsk. Lab.*, 1956, **22**, 668.
(63) A. Unsöld. — *Physik der Sternatmosphären.* Springer Verlag, Berlin
1955, 365.
(64) J. Van Calker et H. Braunisch. — *Z. Naturforsch.*, 1956, **11** A, 61.
(65) W. R. Vijverberg. — *Thèse Utrecht.*
(66) B. Vodar et N. Astoin. — *Nature*, 1950, **166**, 1029.
(67) J. C. Wahr, W. McCormick et R. A. Sawyer. — *J. O. S. A.*, 195
45, 665.
(68) G. C. Williams, J. D. Craggs et W. Hopwood. — *Proc. Phys. Soc*
1949, B **62**, 49.

Imprimé avec les *Annales de Physique*. *Le Gérant* : G. Masso

dépôt légal : 1960, 3e trimestre, n° d'ordre 3380, masson et c^{ie}, éditeurs, par
Printed in France. imprimerie barnéoud s. a. (31.0566), laval, n° 4151. — 9-196

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DES PROPRIÉTÉS DE CERTAINS FERRITES DANS LA GAMME DES 10 GHz [1]

Par Vladimir CAGAN

INTRODUCTION

Grâce à leur forte résistivité électrique, entraînant une faible absorp-on des ondes électromagnétiques, les ferrites trouvent des applications nportantes dans le domaine des hyperfréquences. Utilisés sous forme 'échantillon de taille relativement importante par rapport à la longueur 'onde, ils permettent la réalisation de divers appareils utilisés dans la chnique des microondes : lignes unidirectionnelles, commutateurs, ténuateurs et déphaseurs variables, etc. Des échantillons de petites mensions, placés dans des cavités résonnantes, apportent des résultats ès intéressants aussi bien dans les études fondamentales que dans les oplications pratiques.

Nous nous sommes attachés dans ce travail à l'étude expérimentale es propriétés de certains ferrites dans la gamme des 10 GHz. Tout abord, nous avons étudié la rotation de Faraday dans le cas très nportant où les échantillons sont de taille analogue à ceux employés ns les dispositifs pratiques.

Nous avons dû ensuite faire appel à la technique des cavités réson-ntes pour évaluer certains paramètres intrinsèques au matériau.

(1) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de Paris pour obtenir grade de Docteur ès Sciences physiques et soutenue le vant la Commission d'examen.

PREMIÈRE PARTIE

Étude de l'effet Faraday.

Considérations théoriques sur la résonance gyromagnétique l'effet Faraday. — L'effet Faraday n'a pendant longtemps été obser que dans les liquides traversés par une onde lumineuse. La rotatio spécifique du plan de polarisation obtenue est alors très faible, d l'ordre de 1°/cm pour un champ de 1 000 Oe (21).

Par contre, les corps ferromagnétiques présentent des rotations spéci fiques incomparablement plus grandes ; König (25) a publié, en 194 des résultats sur des rotations de 380 000"/cm dans des lames minc de fer. Dillon (11), plus récemment, a obtenu des rotations de Farada d'ondes lumineuses traversant des plaques très minces de gren d'yttrium. Toutefois, dans ces deux derniers cas, les rotations réelleme observées sont très faibles, car l'épaisseur des lames doit être suffisam ment petite pour laisser passer la lumière.

C'est l'utilisation des ferrites dans le domaine des microondes qui permis d'obtenir des rotations de Faraday importantes, dans des géom tries utilisables pour les applications pratiques.

Le phénomène de la rotation de Faraday ferromagnétique est intim ment lié à la résonance gyromagnétique.

Soit un milieu ferromagnétique, indéfini, aimanté à saturation par u champ magnétique continu H Si l'on applique à ce milie un champ alternatif, petit d vant H_0 et qui lui est perpen diculaire, on peut observe pour une fréquence détermi née une absorption d'énerg haute fréquence en fonctio du champ appliqué. Ce ph nomène est appelé résonanc gyromagnétique. On considèr en général qu'il correspond a maximum de m'', partie ima ginaire de l'aimantation haute fréquence.

Kittel (23) a pu donner une explication de ce phénomène en repr nant un modèle classique utilisé tout d'abord par Landau et Li shitz (26).

L'équation du mouvement de l'aimantation macroscopique M est :

$$\frac{1}{\gamma}\frac{d\vec{M}}{dt} = \vec{M} \wedge \vec{H} \quad \text{où} \quad \gamma = \frac{ge}{2m}, \tag{1}$$

= facteur de Landé,

= rapport de la charge à la masse de l'électron libre,

est la somme des champs appliqués en un point du matériau.

Etudiant la résonance ferromagnétique, Kittel (24) a montré que, si on considère un milieu fini rapporté à trois axes Ox, Oy, Oz soumis un champ continu H_0 suivant Oz, le champ et la pulsation de l'onde ont liés, à la résonance, par la relation :

$$\frac{\omega^2}{\gamma^2} = [H_0 + (N_x - N_z)M][H_0 + (N_y - N_z)M]. \tag{2}$$

Ici sont négligés tous les champs internes sauf les champs démagnésants qui interviennent par l'intermédiaire des facteurs démagnétiants N_x, N_y, N_z.

Le cas de la rotation de Faraday est plus complexe. Tout d'abord older (36) a montré que, dans un milieu à symétrie de révolution utour de Oz, l'induction et le champ HF sont liés par les relations :

$$\begin{cases} b_x = \mu h_x - jKh_y \\ b_y = jKh_x + \mu h_y \\ b_z = h_z \end{cases} \quad \text{où} \quad \begin{aligned} \mu &= \mu' - j\mu'' \\ K &= K' - jK'' \end{aligned} \tag{3}$$

e qui signifie que la perméabilité magnétique a un caractère tensoriel.

Polder (36) montre ensuite qu'une onde électromagnétique plane ne eut se propager dans un tel milieu suivant Oz que sous forme d'une ombinaison linéaire de deux ondes polarisées circulairement dont les onstantes de propagation Γ_+ et Γ_- sont différentes.

Hogan (21) a repris ce calcul en ajoutant dans l'équation du mouveent un terme d'amortissement analogue à celui utilisé par Landau et ifshitz, dans un tout autre but d'ailleurs.

L'équation devient :

$$\frac{1}{\gamma}\frac{d\vec{M}}{dt} = \vec{M} \wedge \vec{H} - \frac{\lambda}{|M|}[\vec{M} \wedge (\vec{M} \wedge \vec{H})]. \tag{4}$$

Dans le cas d'un milieu fini de forme quelconque on obtient le nseur de perméabilité suivant :

$$\begin{bmatrix} \mu_x & -jK_x & 0 \\ jK_y & \mu_y & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \text{où} \quad \begin{aligned} \mu_i &= \mu_i' - j\mu_i'' \\ K_i &= K_i' - jK_i'' \end{aligned} \quad i = x, y. \tag{5}$$

Nous pouvons en calculer les différents termes :

$$(6)\quad \mu_x = 1 + (4\pi - N_x)\gamma^2 M \frac{(1+\lambda^2)[\gamma^2 A_x A_y(1+\lambda^2) - \omega^2]A_y + \omega^2\lambda^2(A_x + A_y)}{[\gamma^2(1+\lambda^2)A_x A_y - \omega^2]^2 + \omega^2\lambda^2\gamma^2(A_x + A_y)^2}$$

$$(7)\quad \mu''_x = (4\pi - N_x)\frac{\omega\gamma M\lambda[\gamma^2 A_y^2(1+\lambda^2) + \omega^2]}{D}.$$

$$(8)\quad K'_x = (4\pi - N_x)\frac{\omega\gamma M[\gamma^2 A_x A_y(1+\lambda^2) - \omega^2]}{D}.$$

$$(9)\quad K''_x = (4\pi - N_x)\frac{\omega^2\gamma^2 M\lambda(A_x + A_y)}{D}$$

où $A_x = H_0 + (N_x - N_z)M$, $A_y = H_0 + (N_y - N_z)M$.

Les expressions de μ'_y, μ''_y, K'_y et K''_y sont obtenues par permutatio des indices x et y.

Dans le cas où le milieu est soit infini ($N_x = N_y = N_z = 0$) soit symétrie de révolution autour de Oz ($N_x = N_y$) le tenseur précédent simplifie parce que $K_x = K_y$ et $\mu_x = \mu_y$. Une onde plane se propagea suivant Oz satisfera alors à une équation de propagation de la forme :

$$(10)\qquad \Gamma^4 + \Gamma^2 B\mu + B^2(\mu^2 - K^2) = 0 \qquad \text{où} \qquad B = \frac{\omega^2\varepsilon}{c^2}.$$

Les solutions les plus simples sont représentées par deux ondes plan polarisées circulairement :

— une onde positive (tournant dans le même sens que le coura magnétisant) :

$$(11)\qquad \Gamma_+ = j\frac{\omega}{c}\sqrt{\varepsilon(\mu + K)};$$

— une onde négative :

$$(12)\qquad \Gamma_- = j\frac{\omega}{c}\sqrt{\varepsilon(\mu - K)}.$$

La constante de propagation $\Gamma_\pm$ peut s'écrire $\Gamma_\pm = \Gamma'_\pm - j\Gamma''_\pm$ o Γ' est la constante de phase et Γ'' la constante d'affaiblissement.

Les constantes de phase étant différentes pour chacune des ond circulaires, le plan de polarisation d'une onde rectiligne ayant traver une longueur l de matériau tournera d'un angle :

$$(13)\qquad \theta_{\text{rad.}} = \frac{l}{2}(\Gamma'_- - \Gamma'_+).$$

Hogan, supposant un matériau sans pertes et aimanté à saturati pour $H_0 < 2\,000$ Oe, trouve que loin de la résonance :

$$(14)\qquad \theta_{\text{rad.}} = \frac{l}{2c}\left(\frac{|\varepsilon| + \varepsilon'}{2}\right)^{\frac{1}{2}}.4\pi M\gamma.$$

Une théorie plus complète doit faire intervenir la propagation da le guide d'ondes partiellement rempli de ferrite. Ce problème a é traité par plusieurs auteurs d'une façon générale (8) (10) (45) ; p

ntre, d'autres auteurs ont appliqué leurs calculs à la rotation de raday (42) (43). En particulier Van Trier (43) traite le cas d'un lindre de ferrite dont le rayon r_1 est petit devant le rayon r_0 du guide ondes. Négligeant les pertes dans le matériau, il trouve pour θ la rmule relativement simple :

$$5) \quad \theta_{rad.} = lC_1 r_1^2 \left[\frac{(\mu' + K')^2 - 1}{(\mu' + K' + 1)^2} - \frac{(\mu' - K')^2 - 1}{(\mu' - K' + 1)^2} \right]$$

C_1 dépend seulement des conditions expérimentales.

On remarque que θ est proportionnel à r_1^2 et indépendant de la nstante diélectrique ε. Van Trier (43) a pu vérifier cette formule ıne façon satisfaisante sur des bâtonnets de $\varnothing < 1$ mm.

Un autre auteur, Waldron (45), donne pour les petits diamètres une rmule un peu différente, mais toujours indépendante de ε. Ce même teur a résolu numériquement l'équation de propagation, qu'il a établie, ns de nombreux cas où r_1 n'est plus négligeable devant r_0. Des nomeux tableaux publiés, on peut déduire que la rotation θ devient alors lépendante de ε et qu'elle varie dans le même sens que l'aimantation M. Enfin, pour des diamètres importants, on a proposé des formules empiques qui ne semblent s'appliquer qu'à un type bien déterminé d'échanlons.

Cas du ferrimagnétisme. — Les travaux de L. Néel (32) ont montré que propriétés magnétiques des ferrites s'expliquaient très convenablent en considérant plusieurs sous-réseaux magnétiques couplés entre x. Appliquée à la résonance d'un ferrite à deux sous-réseaux, loin un point de compensation si celui-ci existe, cette théorie fait internir un facteur γ efficace (15) (49) :

$$6) \quad \gamma \text{ efficace} = \frac{M_1 + M_2}{\dfrac{M_1}{\gamma_1} + \dfrac{M_2}{\gamma_2}}.$$

indices 1 et 2 étant relatifs à chaque sous-réseau. On peut consirer (50) que le calcul de la rotation de Faraday dans le cas ferrignétique se ramène au cas ferromagnétique en remplaçant γ par fficace.

Appareillage et technique de mesure. — Toutes nos mesures ont effectuées à faible niveau dans la gamme des 10 GHz. Les bancs de sure utilisés sont composés en partie d'éléments du commerce et en tie de pièces que nous avons réalisées au Laboratoire.

Le banc de mesure le plus complet est schématisé sur la figure 1. La ce principale du montage est l'ensemble rotateur qui a été réalisé au boratoire. Il permet d'utiliser différentes cellules de mesure, en ticulier celle adaptée aux mesures en fonction de la température.

En pratique, une onde rectiligne traversant une cellule à rotation de raday subit trois modifications :

— son plan de polarisation tourne d'un certain angle θ ;

— une certaine quantité d'énergie est perdue ; une partie par réflex sur les éléments de la cellule, le reste par absorption dans le matéria cette dernière fraction représente les pertes d'insertion α propres l'échantillon ;

— à la sortie de l'échantillon l'onde n'est plus rectiligne mais elli tique.

Suivant l'usage qui s'est établi dans ce type de mesure, nous défin sons l'ellipticité par le rapport des puissances du grand axe au pe axe de l'ellipse. Il s'agit donc d'une ellipticité en puissance, telle que valeur soit infinie pour une onde rectiligne. Cette définition diffère celle employée par les opticiens qui appellent ellipticité le rapport amplitudes du petit axe au grand axe de l'ellipse ; dans ce cas l'ellip cité est d'ailleurs nulle pour une onde rectiligne.

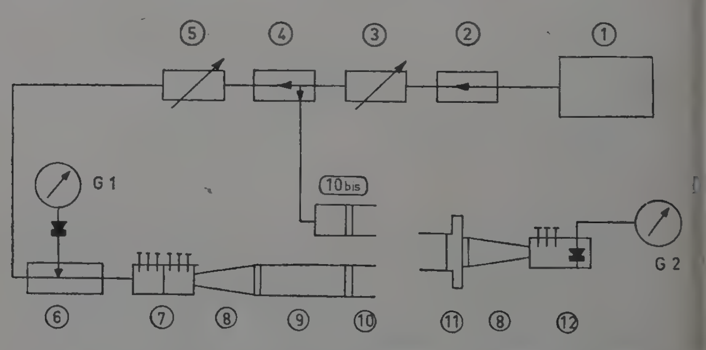


Fig. 1. — 1) Klystron 2K25 et son alimentation. 2) Ligne unidirectionnel 3) et 5) Atténuateurs variables calibrés. 4) Coupleur directif. 6) Ligne mesure. 7) Adaptateurs à pistons. 8) Transitions guide rectangulaire-gu circulaire. 9) Cellule de mesure. 10) et 10 *bis*) Parties fixes du joint to nant. 11) Partie mobile du joint tournant qui peut s'adapter soit en pour mesurer la rotation produite par l'échantillon, soit en 10 *bis* po régler le niveau de référence. 12) Détecteur à cristal. G_1) et G_2) : Galva mètres.

Cette notion d'ellipticité en puissance est extrêmement commode da les mesures en microondes où les indications recueillies sont en géné proportionnelles à la puissance. Il est alors naturel de chiffrer l'ellip cité en dB, d'autant que la plupart des atténuateurs variables, c servent à la mesurer, sont calibrés directement en dB.

L'étude de la rotation de Faraday conduit donc à mesurer la rotatio les pertes d'insertion et l'ellipticité. Les rotations que nous avon mesurer étant assez élevées (quelques dizaines de degrés), la métho classique de l'analyseur en guide rectangulaire nous a paru suffisan Nous avons essayé, par une réalisation soignée et des précautions

esure, d'obtenir une bonne précision dans la mesure des faibles pertes nsertion.

Le rotateur est constitué d'une section de guide cylindrique circulaire amètre 23 mm), comprenant une cellule de mesure interchangeable un joint tournant avec tambour gradué, placés entre deux transitions ide rectangulaire-guide circulaire. Pour que les mesures aient un ns, il est nécessaire que les réflexions entre transitions soient réduites minimum : les transitions sont donc longues (4 λ_g), parfaitement lies intérieurement et argentées (réalisées par électroformage sur andrin en plexiglas). Des plaquettes absorbantes sont disposées dans transitions de manière à absorber toute composante du champ électrique de l'onde qui ne serait pas parallèle au petit côté des guides ctangulaires. Le joint tournant est démontable par simple emboîtement ; il est piégé de façon classique ; son tambour est gradué en 1/2°. taux d'ondes stationnaires de l'ensemble est inférieur à 1,1 dans ute la gamme de fréquences ; l'ellipticité introduite par l'appareillage de d'échantillon est supérieure à 30 dB.

La mesure de l'angle de rotation θ s'effectue en repérant les positions rrespondant au maximum, ou mieux au minimum d'énergie transise.

La mesure des pertes d'insertion α nécessite le repérage de la puisnce transmise par le rotateur, sans échantillon. Par le jeu d'un énuateur variable, nous réglons cette puissance pour obtenir une viation du galvanomètre de 140 divisions, déviation que nous appens « indication témoin ».

Si on utilise un cristal détecteur dans la partie quadratique de sa ractéristique, on peut évaluer directement la puissance absorbée dB d'après la déviation absolue du galvanomètre. Cette méthode est éressante dans le cas des faibles pertes. On peut aussi n'utiliser le lvanomètre que comme « appareil de zéro » et se ramener à l'indican témoin à l'aide d'atténuateurs calibrés ; cette méthode est indiquée ns le cas des pertes élevées ; elle permet, en outre, d'utiliser des crisux non quadratiques.

Dans les deux méthodes il importe, toutes choses égales par ailleurs, e l'indication témoin du galvanomètre soit invariable au cours de la esure. Une variation peut provenir soit d'un changement dans la issance de sortie du klystron, soit d'une modification de la caractétique du cristal détecteur. Cette modification a lieu, en particulier, e cristal est soumis à une variation thermique. Or c'est souvent le , malgré toutes les précautions prises, lors des mesures à tempérare variable. Dans ce cas, il est nécessaire que l'on puisse régler ndication témoin sans retirer l'échantillon de la cellule de sure.

Ce réglage s'effectue à l'aide des atténuateurs variables 3 et 5, du upleur directif 4 et de la moitié de joint tournant 10 *bis*. La cellule

de mesure étant vide d'échantillon, on règle les atténuateurs 3 et 5 po que l'indication témoin reste la même (140 divisions par exemple) qua on place la partie mobile du joint tournant en 10 ou bien en 10 b. L'échantillon est alors introduit dans la cellule de mesure. Ava chaque mesure, on place la partie mobile du joint tournant en 10 b et on règle l'indication témoin à 140 divisions en agissant seulem sur l'atténuateur 3. On est alors certain que les variations de puissan observées sur G2 au cours d'une série de mesures sont uniquem dues à l'ensemble cellule de mesure et non pas à une modification la caractéristique du cristal détecteur.

Les pertes totales que l'on observe quand un échantillon est introdu dans la cellule de mesure comprennent, d'une part, la perte d'énerg dans le matériau lui-même (celle que l'on veut mesurer) et, d'autre pa la perte due à la désadaptation du rotateur. Il est nécessaire de rédui cette dernière au minimum, si l'on veut évaluer valablement la pe propre au ferrite. L'idéal est d'adapter l'échantillon lui-même taillant ses extrémités en cônes, ou en ajoutant des cônes en diélect ques. Nous verrons plus loin les résultats de cette dernière techniqu Toutefois, ces techniques sont difficilement applicables aux mesur sur de grandes séries d'échantillons. On obtient des résultats déjà tr satisfaisants en utilisant judicieusement un jeu de deux adaptateurs trois pistons placé à l'entrée du rotateur.

Pour mesurer l'ellipticité produite par l'échantillon, on repère déviation du galvanomètre correspondant au maximum d'énergie passant ensuite à la position du minimum d'énergie, on ramène le sp à l'indication précédente à l'aide d'un atténuateur calibré. On obtie ainsi l'ellipticité en dB.

Remarquons que les méthodes utilisant une variation de puissan incidente ne sont valables que si l'on suppose les caractéristiques d matériau indépendantes de la puissance : c'est pratiquement le cas da le domaine des très faibles puissances que nous utilisons.

Les cellules de mesure utilisées comportent une bride démontab pour introduction dans la bobine magnétisante.

La cellule pour température ambiante est un simple bout de gui cylindrique. L'échantillon est centré par un cylindre de mousse polystyrol.

Les mesures à température variable peuvent couvrir la gamme — 1 à + 100° C. La variation thermique se fait par circulation d'air l'intérieur du guide circulaire. L'échantillon est alors supporté p une pièce de téflon usinée de façon que la surface de contact du ferri avec l'air soit maximale.

L'entrée et la sortie de l'air s'effectuent par des ajutages percés da le guide. L'air est canalisé par des fenêtres en mica très mince et d pièces en mousse de polystyrol. La température est mesurée à l'aide deux thermocouples placés respectivement à l'entrée et à la sortie l'air. Un étalonnage, effectué en plaçant un troisième thermocouple

ıtérieur d'un échantillon, a montré que la température du ferrite ıit égale, à 1° près, à la moyenne des températures d'entrée et de ·tie, lorsque l'équilibre thermique est atteint. Les températures mprises entre — 100° C et l'ambiante sont obtenues en refroidissant ir par barbotage dans l'azote liquide, puis en le réchauffant progres-/ement ; par simple chauffage de l'air on règle la température de mbiante à + 100° C.

Les champs magnétiques utilisés doivent être assez intenses pour plorer la région située au-delà de la résonance. De plus, ils doivent ·e sensiblement constants le long de l'échantillon.

D'après une réalisation ancienne de R. Vautier, nous avons construit ıe bobine sans fer, peu encombrante, qui produit un champ maximal r l'axe de 10 000 Oe, constant à moins de 1 p. 100 sur 3 cm de ıgueur. Elle comporte deux galettes de 765 spires chacune en fil de amètre 1,7 mm. Les couches sont séparées par du fil nylon de amètre 0,4 mm. La bobine, entièrement étanche, est refroidie par ıe circulation fermée d'eau distillée, elle-même refroidie par l'eau de ville. Une alimentation spéciale permet de faire varier continûment tension aux bornes de 0 à 220 V. Le champ maximal est obtenu ıur un courant de 90 A.

L'ensemble de la bobine est entièrement indépendant de la cellule de esure. Le diamètre intérieur de 32 mm permet le passage d'un guide onde calorifugé.

Préparation des matériaux. — Tous les matériaux que nous avons ilisés, à l'exception des monocristaux de grenat d'yttrium, ont été éparés suivant les techniques utilisées dans la métallurgie des ıudres.

Les propriétés en microondes du produit final sont très sensibles ıx différents facteurs qui interviennent au cours de la préparation : at physico-chimique et pureté des matières premières, conditions du ·oyage, température, durée et atmosphère de frittage. Pour éliminer ıtant que possible l'influence de ces différents facteurs, nous avons it préparer tous les échantillons d'un même type (ferrite de nickel ır exemple) dans des conditions rigoureusement identiques ; la prove-ınce et la pureté des différents oxydes, le temps et l'atmosphère de ittage sont restés les mêmes au cours de toutes les préparations.

Les oxydes purs sont pesés suivant les compositions moléculaires ésirées puis mélangés et broyés en milieu aqueux pendant 24 heures ıns un broyeur à billes d'acier. Le mélange obtenu est ensuite séché ıis matricé sous forme de parallélépipèdes rectangles sous une pression environ 5 t/cm². Les pavés sont ensuite frittés pendant 4 heures à des mpératures et dans des atmosphères dépendant de leur composition :

— de 1 250 à 1 450° C dans l'oxygène pour les ferrites de nickel ;

— de 1 150 à 1 250° C dans un mélange d'oxygène et d'azote pour s ferrites de manganèse.

Les cylindres utilisés dans les mesures d'effet Faraday sont obten par carottage à l'aide de forets diamantés. Les petites sphères po mesures en cavités résonnantes sont taillées par la méthode du jet d'a sur papier abrasif à sec.

Essais préliminaires. — Ayant l'intention d'opérer sur un gran nombre d'échantillons, il nous a paru nécessaire de faire certain mesures préliminaires analogues à celles déjà publiées par d'autr auteurs (6) (10).

Action de la longueur. — Dans un échantillon donné nous avon découpé une série de cylindres d même diamètre 6 mm et de lon gueur différente. Par collage d ces cylindres la longueur pe varier de 5 à 75 mm. Dans même matériau nous avons usin deux cônes, de diamètre 6 mm de longueur 14 mm, qui peuven être collés aux extrémités d l'échantillon. La colle employé est à base de polystyrol et n'intr duit pas de pertes appréciable Nous vérifions préalablement qu la rotation et l'absorption produ tes par deux cylindres collés bo à bout sont très sensiblemen égales à celles produites par u seul cylindre de même longueur

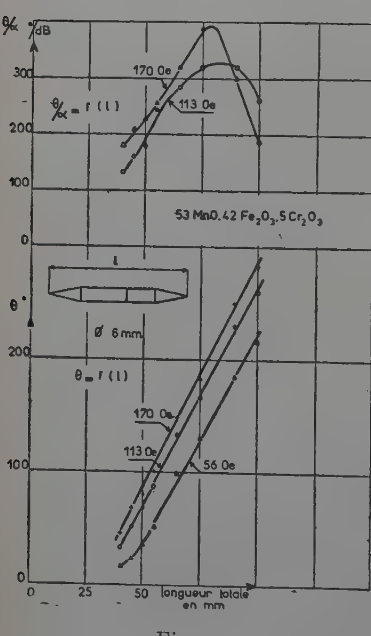


Fig. 2.

Sur la figure 2 on a trac $\theta = f(l)$ et $\theta/\alpha = f(l)$, l étant l longueur totale y compris les cône d'adaptation. On remarque que l variation de θ est pratiquemen linéaire et que le rapport θ/α pré sente un maximum pour une lon gueur déterminée.

Ces mesures ont été reprises en supprimant les extrémités conique et en adaptant à l'aide d'un jeu de pistons. La courbe $\theta = f(l)$ obtenu ainsi est linéaire dans tout l'intervalle étudié, à savoir $5 \leqslant l \leqslant 75$ mm La courbe $\theta/\alpha = f(l)$ présente la même allure que précédemment, l dispersion des points étant toutefois un peu plus importante.

Action du diamètre. — L'influence du diamètre a été étudiée su des échantillons de composition différente. Deux résultats typiques so

ıdiqués figure 3 ; le rapport θ/α présente des variations qui diffèrent ıivant le type d'échantillon.

Action du champ. — La figure 4 montre les variations de θ et e θ/α en fonction du champ appliqué H_0 dans le domaine des champs ıibles. On remarque que les courbes $\theta = f(H_0)$ et $\theta/\alpha = f(H_0)$ présen- ent un palier commençant pour des champs en général inférieurs

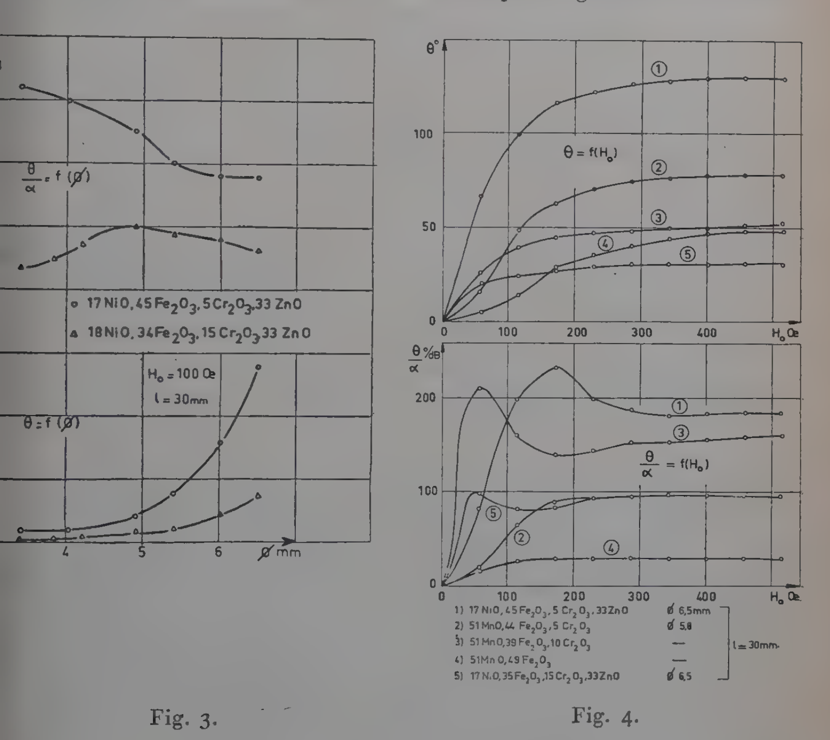


Fig. 3. Fig. 4.

450 Oe. Ce palier, ainsi que nous le verrons par la suite, se prolonge ısqu'à 1 500-2 000 Oe.

Ces courbes sont en accord avec celles publiées par d'autres ıteurs (6) (28).

Recherches d'échantillons à faibles pertes. — Considérée d'un oint de vue pratique, la rotation de Faraday nécessite des échantillons ylindriques qui produisent une rotation du plan de polarisation nportante, accompagnée de pertes d'insertion les plus faibles possible. Après des études préliminaires assez étendues, nous avons sélectionné

deux gammes de compositions, une dans les ferrites chromites de Ni-Zn, l'autre dans les ferrites chromites de Mn.

Toutes les mesures en guides d'ondes ont été effectuées à la fréquence de 9,575 GHz.

Cas des ferrites de nickel-zinc. — Un ferrite de Ni-Zn peut être représenté par la formule :

$$X_1(Fe_2O_3) + X_2(NiO) + X_3(ZnO) \quad \text{avec :} \quad X_1 + X_2 + X_3 = 100\,;$$

on réalise la substitution équimoléculaire partielle de Cr_2O_3 à Fe_2O_3, ce qui donne :

$$a\,(Fe_2O_3) + b\,(Cr_2O_3) + X_2NiO + X_3ZnO$$

où :

$$a + b = X_1$$

b représente le pourcentage moléculaire de Cr_2O_3 par rapport à la totalité des composants. On a fait varier b de 0 à 20, des expériences préliminaires ayant montré que la rotation θ devenait très faible pour $b = 20$; de plus, les différentes propriétés restent invariables pour $b > 20$.

Les compositions étudiées sont définies par :

$$X_1 = 49,\ 50,\ 51.$$
$$X_2 = 17,\ 18$$

avec $b = 0$; 5 ; 10 ; 15 et 20 (frittage à 1 200, 1 250 et 1 300° C).

Pour le choix des dimensions de nos échantillons, nous avons dû tenir compte des impératifs techniques de la production en série. La longueur des cylindres est de 30 mm, suffisante pour produire une rotation notable et qui correspond à l'homogénéité du champ magnétique appliqué. Le diamètre est voisin des valeurs 5,3 ; 6 et 6,5 mm ; ces valeurs conduisent à des rotations relativement élevées sans perturber trop l'onde hyperfréquence. On admet en effet (39) que le diamètre de l'échantillon doit être inférieur au quart du diamètre du guide pour que la perturbation soit acceptable.

A température ambiante, on a mesuré θ, α et l'ellipticité pour un champ appliqué de 100 Oe. La figure 5 donne l'allure générale des variations de θ et de α en fonction de b. L'ellipticité est généralement supérieure à 25 dB à partir de la teneur en Cr_2O_3 de 10 p. 100.

On observe une diminution de α et de θ, la diminution de α étant beaucoup plus rapide que celle de θ. Si l'on considère le rapport θ/α, appelé souvent facteur de mérite, on voit que celui-ci augmente considérablement avec la teneur en Cr_2O_3, présentant l'une des allures de la figure 6, la forme 1 étant la plus générale.

Il est d'ailleurs important de voir que la notion de facteur de mérite ne donne pas une idée complète de la valeur du matériau. En effet,

Fig. 5.

pour un matériau destiné à être utilisé en effet Faraday, il faut non seulement que le facteur de mérite soit élevé, mais encore que l'on puisse obtenir une rotation assez importante (45° par exemple), avec un champ appliqué maximum de quelques centaines d'œrsteds.

Etude de l'adaptation. — Les techniques d'adaptation interviennent grandement dans les résultats. Il est évident que l'adaptation du rotateur par un système à pistons le précédant n'est pas la solution idéale. On n'agit pas, en effet, sur les

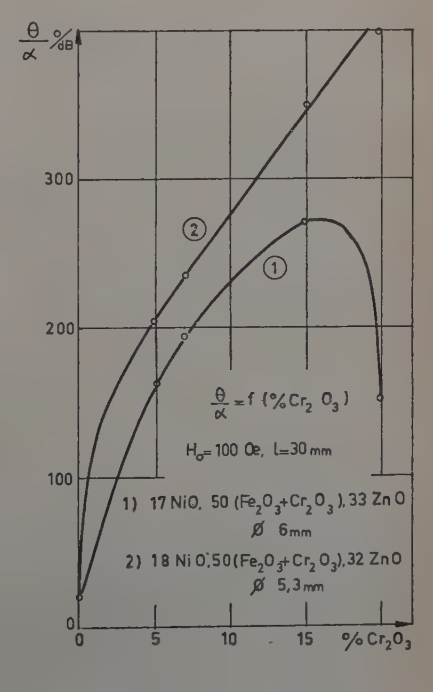


Fig. 6.

réflexions internes à l'ensemble du rotateur. Pour rendre aussi faibles que possible les réflexions dues à l'échantillon lui-même, nous munissons le bâtonnet de cônes diélectriques de permittivité voisine de celle du matériau (longueur du cône $\sim \lambda_g$).

L'action sur la rotation est très variée ; nulle pour certains échantillons, elle peut atteindre $\pm$ 10 p. 100 pour d'autres. Dans nos mesures, cette variation se maintient autour de plus ou moins 3 à 4 p. 100. Cette variation peut être expliquée par le fait que les cônes suppriment des ondes qui, à cause de réflexions successives sur les faces terminales de l'échantillon, le traversent plusieurs fois et se composent finalement avec l'onde principale.

En ce qui concerne les pertes, l'amélioration est faible dans le cas des pertes élevées ou très faibles. Elle est importante pour les échantillons à pertes moyennes, qui sont justement ceux dont le rapport θ/α est le plus élevé. Ces résultats s'interprètent facilement.

Lorsqu'il s'agit de ferrites présentant de fortes pertes apparentes, celles-ci correspondent presque en totalité à de l'énergie absorbée par le ferrite lui-même et les pertes par réflexion ne représentent qu'une part minime. La suppression de ces dernières n'apporte pas une grosse amélioration.

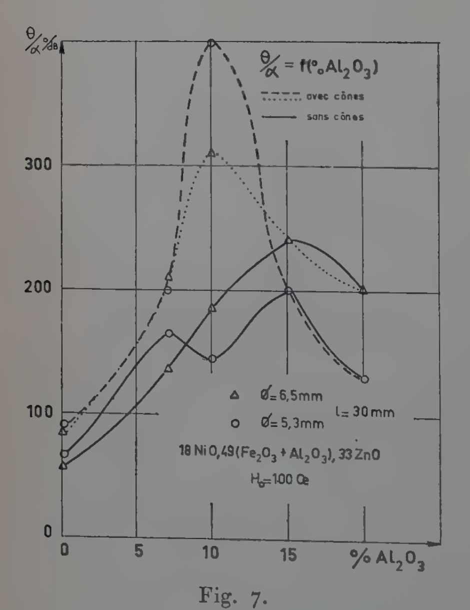


Fig. 7.

Au contraire, pour les échantillons à pertes moyennes, l'amélioration obtenue s'explique très bien si l'on admet que les pertes par réflexion et les pertes par absorption sont du même ordre de grandeur. La suppression ou la diminution des pertes par réflexion entraîne une augmentation sensible du rapport θ/α.

Dans le cas des ferrites à très faibles pertes, la présence des cônes diélectriques n'apporte pas d'amélioration sensible. Au contraire, elle peut même donner lieu à une augmentation des pertes, car les pertes dans le diélectrique ne sont plus négligeables et peuvent s'ajouter à celles de l'échantillon.

La figure 7 permet de comparer le cas de l'échantillon sans cônes et

le cas de l'échantillon muni de cônes diélectriques pour la substitution de Al^{+++} à Fe^{+++} qui a aussi été étudiée.

Il semble évident qu'il est préférable d'utiliser des échantillons eux-mêmes taillés en cônes aux extrémités. Cela pose toutefois un problème d'usinage dans les études sur grandes séries. Quelques essais que nous avons effectués montrent que l'amélioration est plus grande. Les résultats de Mayer (28) confirment ces conclusions.

Signalons qu'une étude complète effectuée en remplaçant Cr_2O_3 par Al_2O_3 a fourni des résultats semblables, quoique moins intéressants pour l'utilisation pratique.

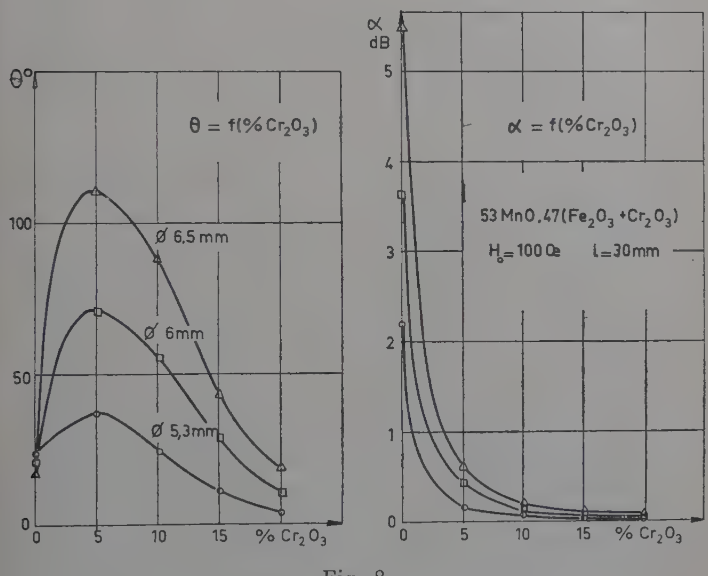


Fig. 8.

Cas des ferrites de manganèse. — Un ferrite de Mn peut être représenté par la formule :

$$X_1Fe_2O_3 + X_2MnO \qquad \text{avec :} \qquad X_1 + X_2 = 100.$$

Nous avons effectué la substitution :

$$aFe_2O_3 + bCr_2O_3 + X_2MnO \qquad \text{où} \qquad a + b = X_1.$$

Nous avons étudié les compositions définies par $X_2 = 50, 51, 53, 55$; $b = 0, 5, 10, 15$ et 20 ; température de frittage : 1 200 et 1 250° C, les échantillons étant de mêmes dimensions que précédemment.

Les résultats sont qualitativement identiques à ceux obtenus sur les ferrites de Ni-Zn (fig. 8). Par contre, dans la plupart des cas, le rap-

port θ/α est plus élevé, à rotation égale. D'autre part, nous verrons plus loin que certaines compositions sont très peu sensibles aux variations de température.

Étude de la diminution des pertes. — L'étude systématique précédente nous a permis d'obtenir des matériaux à très faibles pertes d'insertion, produisant une rotation θ relativement importante (17). Peut-on donner une explication de la diminution des pertes quand la teneur en Cr_2O_3 augmente ? Certains auteurs (44) ont proposé le mécanisme suivant :

La résonance gyromagnétique correspond à une forte absorption d'énergie. A fréquence constante, la courbe $\alpha = f(H_0)$ présente, en général, une largeur ΔH_0 importante. Dans les applications qui ne l'utilisent pas directement, la rotation de Faraday en particulier, la résonance peut constituer une source de pertes supplémentaire si le champ de fonctionnement est trop rapproché de H_r. Il y a donc intérêt à faire travailler le matériau dans des conditions aussi éloignées que possible des conditions de résonance. Ces conditions de travail étant en général fixées à champ faible, le champ de résonance doit être le plus élevé possible. Pour un cylindre d'axe parallèle à H_0, la condition de résonance s'écrit :

$$\omega = 2\pi f = \gamma[H_r + (N_x - N_z)M]. \qquad (17)$$

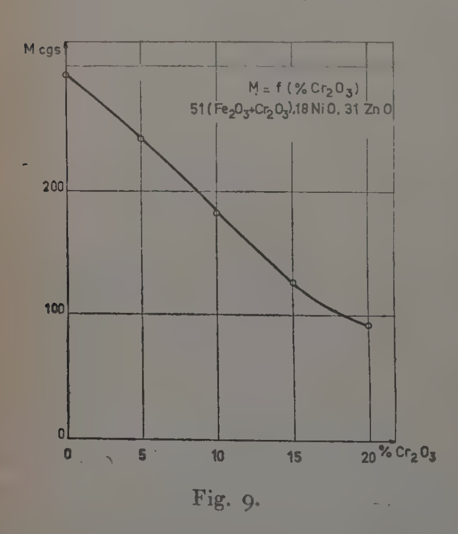


Fig. 9.

Si $(N_x - N_z)$ est positif, on augmentera H_r en diminuant M_z.

Or, les travaux de C. Guillaud (18) ont montré que la substitution d'ions Cr^{+++} aux ions Fe^{+++} produisait une diminution de l'aimantation à saturation (fig. 9). Nous sommes donc dans un cas où le mécanisme précédent pourrait s'appliquer. Toutefois, certaines anomalies observées nous ont fait douter de la validité de ce mécanisme. Il convenait donc de vérifier si le champ de résonance H_r augmente bien avec la teneur en Cr_2O_3.

Mesures de H_r. — Cette vérification ne peut avoir de sens que si les échantillons utilisés sont du même ordre de grandeur que ceux utilisés pour les mesures de θ et α.

Or, la mesure de H_r sur des cylindres de 30 mm de long et 6 mm de liamètre n'est pas toujours possible. On sait en effet que les phénonènes de résonance se compliquent dès que la taille de l'échantillon l'est plus négligeable devant la cavité et la longueur d'onde.

Toutefois, sur de tels échantillons, nous avons pu déterminer H_r par ecoupement de mesures en polarisation rectiligne et en polarisation circulaire. En polarisation rectiligne, la résonance est déterminée par le changement de signe de la rotation et le maximum d'absorption α_r qui correspond ; on vérifie par ailleurs que l'ellipticité est alors égale à o, c'est-à-dire que l'onde de sortie est polarisée circulairement. En polarisation circulaire, la résonance se traduit par un maximum d'absorption pour le sens de polarisation convenable.

Les résultats obtenus sur plusieurs séries d'échantillons nous ont montré la nécessité de mesurer H_r dans des conditions plus favorables, c'est-à-dire pour des cylindres de longueur plus faible.

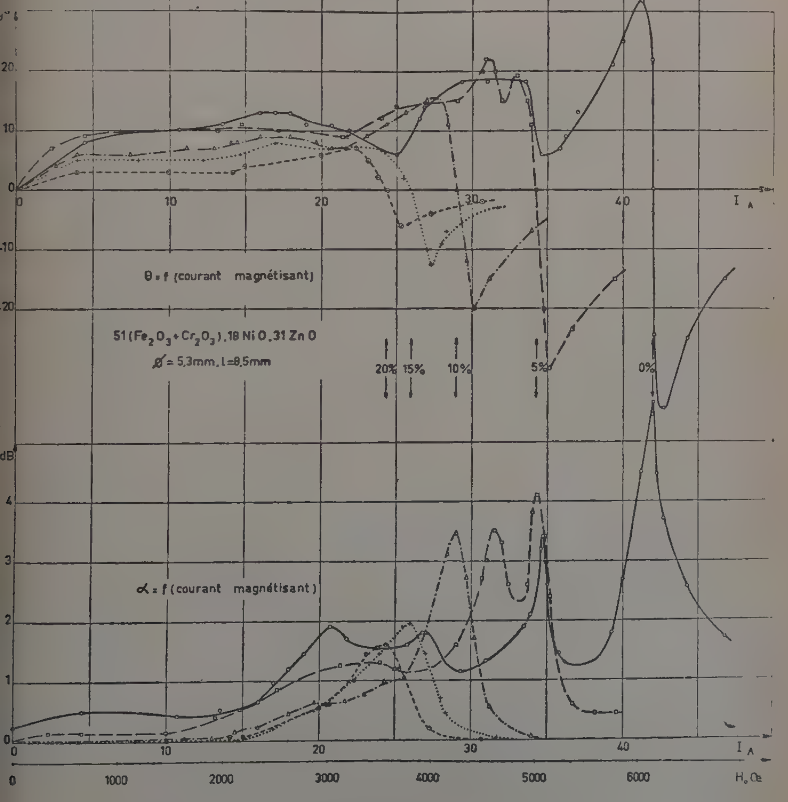


Fig. 10.

Nous avons donc réduit la longueur des échantillons de 30 à 8 mm
Les résonances parasites n'ont pas complètement disparu, mais il n
peut y avoir de doute sur la valeur de H_r. On peut alors tracer le

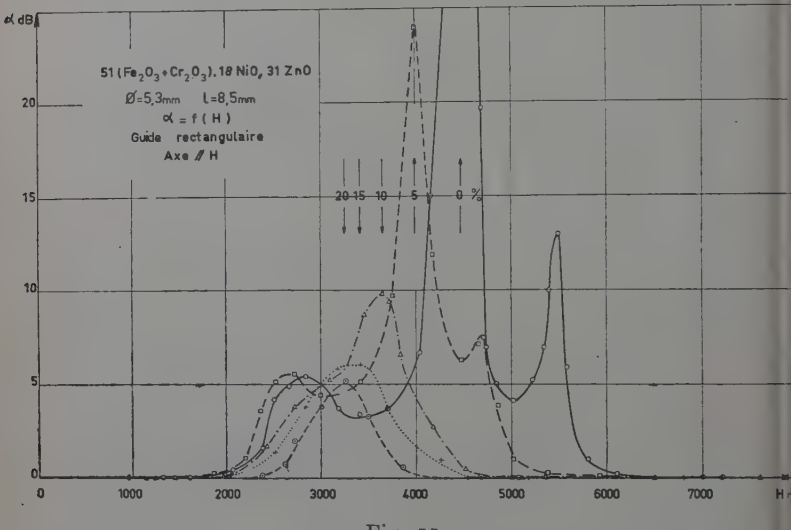
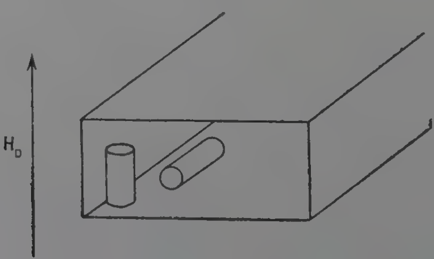


Fig. 11.

courbes complètes $\theta = f(H_0)$ et $\alpha = f(H_0)$. Un exemple en est donn
sur la figure 10. Deux remarques s'imposent :

— Les variations à champ faible de θ et α sur des échantillons d
petite longueur sont qualitativement identiques à celles obtenues su
des échantillons de 30 mm. Nous avions déjà vérifié ce fait en traça
$\theta = f(l)$ et $\theta/\alpha = f(l)$;



— Les variations de H_r, de même sens que celles obtenues pour d
échantillons de 30 mm, confirment qu'il y a contradiction avec le méc
nisme exposé plus haut. La diminution de M conduit ici à une dimin
tion du champ de résonance.

Nous avons repris ces mesures en faisant varier le signe de la quantité $N_x - N_z$. Pour cela, il est commode d'opérer en guide rectangulaire, l'axe de l'échantillon étant placé soit parallèlement, soit perpendiculairement au champ continu H_0. On peut voir, sur la figure 11, une des séries de courbes obtenues. Des résultats typiques de toutes ces mesures sont reportés sur la figure 12 ; on a tracé, à titre indicatif, les

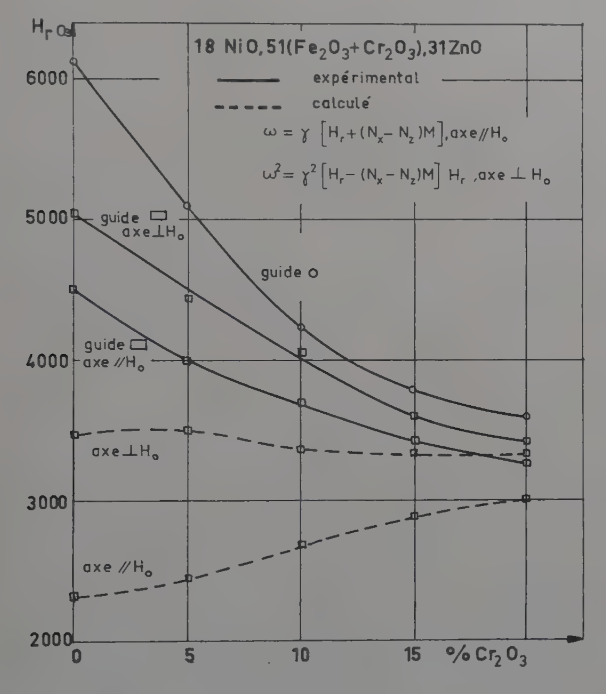


Fig. 12.

variations théoriques obtenues en appliquant la formule de Kittel. Pour ce calcul, les facteurs démagnétisants ont été évalués en assimilant le cylindre à un ellipsoïde de révolution (37) ; il nous faut reconnaître que ce calcul n'est qu'approché ; en effet, il n'est pas possible de définir rigoureusement les facteurs démagnétisants car le champ interne n'est pas uniforme dans un échantillon cylindrique. Toutefois, on peut considérer que la quantité que nous notons $N_x - N_z$ est assez proche de la valeur théorique qu'elle prendrait pour un échantillon ellipsoïdal ; elle doit, en tout cas, garder sensiblement la même valeur, et surtout le même signe, pour une série d'échantillons de mêmes dimensions. La valeur de γ est celle mesurée sur des sphères en cavité résonnante.

Origine de la diminution des pertes. — Le mécanisme basé sur u variation du champ de résonance étant éliminé, peut-on trouver u explication valable à la diminution des pertes observées ?

Remarquons tout d'abord que nos échantillons sont soumis à u onde progressive, c'est-à-dire à des champs haute fréquence électriq et magnétique. L'absorption totale que l'on mesure est donc la somme l'absorption diélectrique, proportionnelle à ε'' et indépendante de M, de l'absorption magnétique proportionnelle à μ'' et fonction de M.

ε'' et μ'' représentent respectivement les pertes diélectriques et magn tiques par cycle (3). La comparaison des variations des pertes tota avec les variations de ε'' et μ'' peut alors donner une idée des contrib tions respectives de ces deux types de pertes.

Dans le cas de la plupart de nos échantillons l'allure de la cour $\alpha = f$ (p. 100 Cr_2O_3) est caractéristique (fig. 5) : diminution brutale α entre 0 et 5 p. 100 Cr_2O_3, cela pour des champs appliqués comp entre 100 et 1 000 Oe au moins. Dans le tableau I nous avons rassemb les valeurs de α (correspondant à un même diamètre) et les valeurs ε'' mesurées comme indiqué dans la deuxième partie de ce travail. remarque que les variations de α et de ε'' ont tout à fait même allu

Tableau I

P. 100 Cr_2O_3 . . .	0	5	10	15	20
ε''	1,5	0,05	0,01	0,01	0,005
α_{dB}	5	0,45	0,23	0,10	0,10

D'autre part, on a essayé de mesurer μ'' pour un champ appliqué 450 Oe sur les mêmes échantillons. L'échantillon sans chrome don $\mu'' = 0,15$, les échantillons contenant du chrome présentant des vale trop faibles pour être mesurables. Les pertes diélectriques sont d beaucoup plus importantes que les pertes magnétiques. D'autre p on a rassemblé sur la figure 13 des variations thermiques de α et de La concordance entre ces deux variations est bonne. La comparai des variations de α et de ε'' en fonction soit de la composition soit d température nous permet donc de conclure que la diminution pertes à champ faible, observée quand la teneur en Cr_2O_3 augmente, surtout due à une variation des pertes diélectriques. Il n'en serait é demment plus de même si l'on se plaçait près de la résonance : à moment les pertes magnétiques deviennent prépondérantes, ce que l peut vérifier d'ailleurs en comparant les courbes $\alpha_r = f$ (p. 100 Cr_2

t $\mu_r'' = f$ (p. 100 Cr_2O_3) ; ces courbes ont la même allure : diminution égulière de α_r et μ_r'' quand la teneur en Cr_2O_3 augmente.

En conclusion, nous pouvons affirmer que la diminution des pertes emblant être surtout d'origine diélectrique, elle ne peut être produite par a diminution de M accompagnant l'augmentation de la teneur en Cr_2O_3.

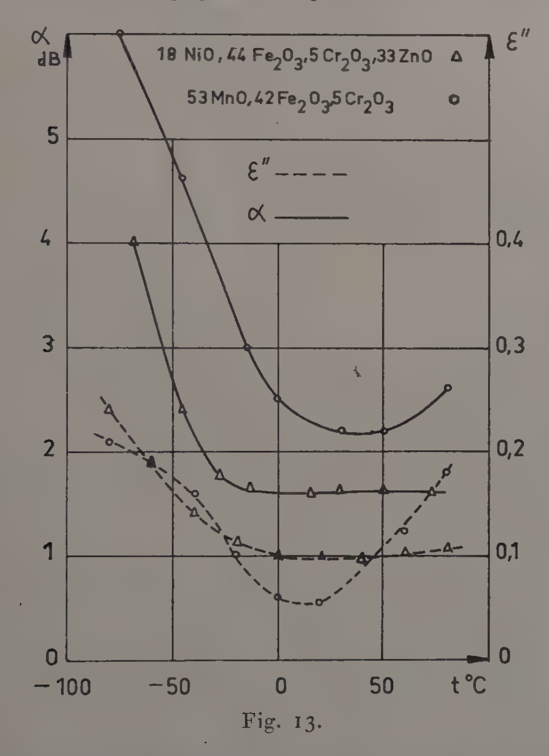


Fig. 13.

Origine des variations anormales de H_r. — Ceci dit, peut-on donner une xplication de la variation anormale du champ de résonance que l'on bserve sur la figure 12 ? Deux effets peuvent jouer dans le même ens : l'effet dimensionnel lié à la taille de l'échantillon et au phéno- nène de propagation et l'action de la porosité du matériau.

Plusieurs auteurs (4) (31) ont étudié l'influence de la taille de 'échantillon sur la valeur du champ de résonance, mesuré en avité résonnante. Nous en reparlerons plus loin. Pratiquement, le roblème n'est pas résolu dans le cas de cylindres de dimensions inies ; pour les sphères, il existe une formule approchée due à Artman (4) qui prévoit le champ de résonance :

$$H_r = H_i + A \frac{M\varepsilon}{\lambda^2} R^2 \qquad (18)$$

ù R est le rayon de la sphère et λ la longueur d'onde dans l'air.

Il semble que l'on puisse supposer que la loi applicable à des cylind relativement courts donnerait des résultats qualitativement semblabl En particulier, si nous admettons un terme de la forme $\frac{M\varepsilon}{\lambda^2}L^2$, où L un facteur proportionnel aux dimensions, une loi de ce type pourr alors expliquer nos résultats : en effet, la quantité $\frac{M\varepsilon}{\lambda^2}$ est divisée pa quand la teneur en Cr_2O_3 passe de 0 à 20 p. 100 (voir tableau II Pour des dimensions d'échantillon relativement importantes l'influen de cette quantité sera beaucoup plus importante que celle du ter $(N_x - N_z)M$.

L'influence de la porosité sur le champ de résonance des ferrite déjà été étudiée, en particulier par Snieder (40) dans le cas de peti sphères. Snieder remplace l'effet de la porosité par un champ corr tif H_p qui s'ajoute au champ H_r mesuré sur l'échantillon poreux. O donc :

$$\omega = \gamma(H_r + H_p) = \gamma H_{\text{théorique}}$$

d'où $H_r = H_t - H_p$.

Suivant Snieder, nous définissons la porosité p en p. 100 par la re tion : $p = 100\,q$, q étant la fraction de volume occupée par les por

Le calcul théorique du champ correctif H_p fait intervenir des hy thèses sur la nature même de la porosité. Il nous a semblé plus proba dans notre cas de vérifier expérimentalement l'action de la porosité.

En premier lieu la figure 14 montre la variation de la densité ap rente quand la teneur en Cr_2O_3 passe de 0 à 20 p. 100. Une étu aux rayons X a permis de déterminer la densité théorique, c'est-à-d la densité calculée d'après la valeur de la maille cristalline : celle varie de moins de 1 p. 100 pendant que la densité apparente pa de 3,5 à 4,8. Cette dernière variation est donc uniquement due à porosité, ce que confirme l'analyse micrographique dont un exemple donné sur la figure 14.

Remarquons ensuite que l'augmentation de la porosité tend à di nuer M, aimantation par unité de volume Nous avons fait varier porosité par variation de la pression de matriçage. Deux types d'ess ont été effectués : porosité variable pour une composition fixe et poro sensiblement constante pour une composition variable.

On peut en dégager les conclusions suivantes :

— l'augmentation de la porosité tend à diminuer H_r, mais dans proportions bien inférieures à celles observées lorsque l'on dimi le pourcentage de Cr_2O_3 ;

— à porosité constante, la diminution du pourcentage de Cr_2O_3 p voque quand même une diminution importante de H_r.

L'action de la porosité agit dans un sens favorable à la diminut de H_r ; ajoutée à l'effet dimensionnel, elle contribue sans doute à ex quer nos résultats.

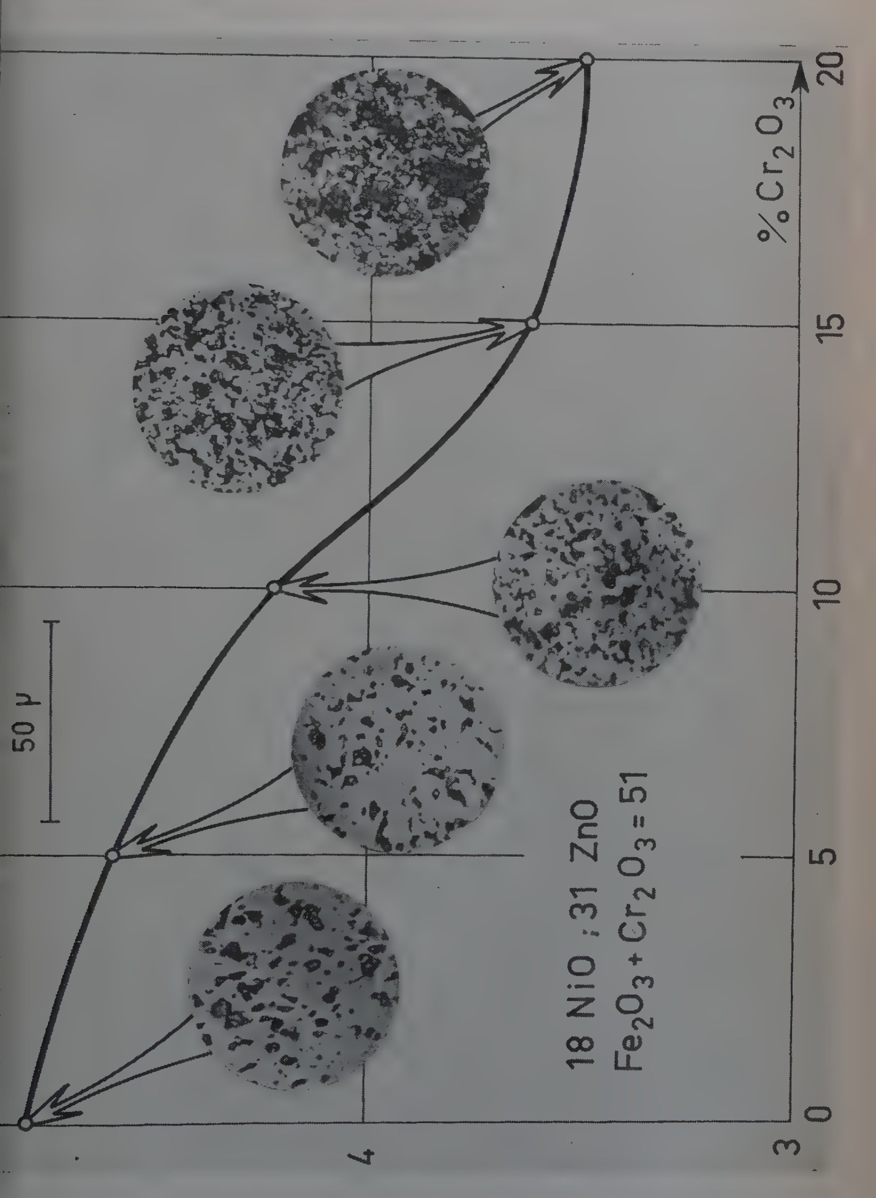


Fig. 14.

Remarques sur les résonances secondaires. — On peut observe sur les courbes des figures 10 et 11 des maximums d'absorption secon daires qui disparaissent d'ailleurs quand la teneur du Cr_2O_3 augmente Des phénomènes de ce type ont été remarqués depuis plusieurs année déjà par différents auteurs (12) (51), dans des expériences de résonanc en cavité. Les justifications qui en ont été données devraient s'applique qualitativement au cas d'échantillons de plus grandes dimensions placé dans un guide d'ondes. Il a été établi depuis que ces maximum d'absorption supplémentaires étaient produits par des modes d'oscilla tion de l'ensemble des spins dans lesquels la phase n'est pas la mêm en tous les points de l'échantillon. Le phénomène peut être caractéris par une « longueur d'onde » séparant deux points où le mouvemen reprend la même phase. Deux types de forces peuvent entrer en jeu, le forces d'échange entre spins voisins et les forces dipolaires à grand distance.

Si l'on envisage un mode de résonance pour lequel la « longueu d'onde » est courte, c'est-à-dire d'un ordre de grandeur peu supérieu à celui du paramètre du réseau, les forces prépondérantes sont le forces d'échange, car l'angle entre deux spins voisins est assez impo tant, le phénomène est alors décrit plus commodément par le concep d'« onde de spins ». Pour un ellipsoïde la relation de dispersion est d la forme (47) :

$$(19) \quad \begin{cases} \omega(k) = \gamma[(H_0 - 4\pi N_z M_0 + H_e a^2 k^2) \\ \qquad\qquad (H_0 - 4\pi N_z M_0 + H_e a^2 k^2 + 4\pi M_0 \sin^2 \theta \end{cases}$$

où k = nombre d'onde de l'onde de spins,
γ = rapport gyromagnétique,
H_0 = champ continu appliqué,
M_0 = aimantation à saturation,
N_z = facteur démagnétisant suivant z,
H_e = un champ d'échange,
a = constante du réseau,
θ = angle entre $\vec{k}$ et $\vec{H}$.

Par contre, si la longueur d'onde du phénomène est du même ord de grandeur que les dimensions de l'échantillon, deux spins voisins n forment alors qu'un angle très faible et ce sont les forces dipolaires grande distance qui jouent le rôle principal. Le facteur détermina pour la structure de ces modes, est la nécessité de satisfaire aux cond tions aux limites imposées par la forme du corps.

L. R. Walker (47) (48) a déterminé les modes de résonance possible ou modes magnétostatiques, dans le cas où la taille de l'échantillon e petite vis-à-vis des dimensions de la cavité. Walker néglige alors propagation dans l'échantillon. Il aboutit ainsi à l'existence de nom

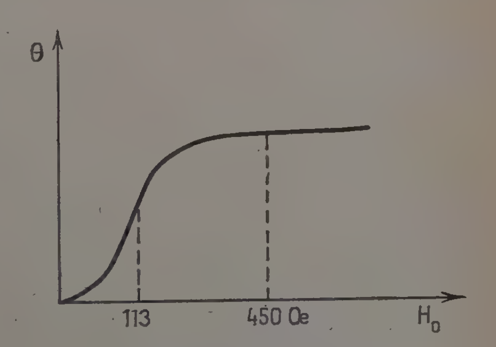
reux modes de résonance possibles, le mode uniforme de Kittel n'étant ı'un cas particulier.

Ces diverses conclusions ne sont pas quantitativement applicables à os échantillons, car elles ont été établies dans le cas où les dimensions e l'échantillon restent relativement petites devant celles de la cavité e mesure. Elles permettent toutefois d'expliquer l'existence des réso-ınces secondaires observées. Une étude théorique plus complète devrait nir compte et du phénomène de propagation et du fait que l'échan-llon a des dimensions du même ordre de grandeur que l'enceinte étallique dans laquelle il est placé.

Études à température variable. — Les mesures effectuées à tempé-ıture constante ne nous ont pas permis de dissocier les variations e M des variations de composition. Par variation de la température, ous pourrons modifier la valeur de M sur un même échantillon, donc composition constante. En outre, il nous sera possible de déterminer tenue en température des échantillons à faibles pertes que nous avons udiés, ce qui présente un intérêt pratique certain.

Les études précédentes ont donc été reprises dans la gamme de mpérature — 70° à + 90° C à l'aide de l'appareillage décrit plus haut. ous nous sommes borné à l'examen des séries d'échantillons les us intéressantes.

Mesure de l'effet Faraday. — Les mesures sont faites pour deux valeurs ı champ continu appliqué. Dans le premier cas, à 113 Oe, on se trouve ıns la partie ascendante de courbe $\theta = f(H_0)$. La euxième valeur, 450 Oe, orrespond au début du pa-er que l'on observe généra-ment dans la variation $= f(H_0)$.



Trois comportements ty-ques sont reportés sur les gures 15, 16 et 17. On peut ı dégager les remarques ıivantes :

— l'augmentation de la neur en Cr_2O_3 a pour effet e diminuer la variation de θ avec la température ;

— la variation thermique dépend de la composition initiale de la rie d'échantillons ;

— la valeur du champ appliqué ne modifie pas l'allure générale du mportement thermique.

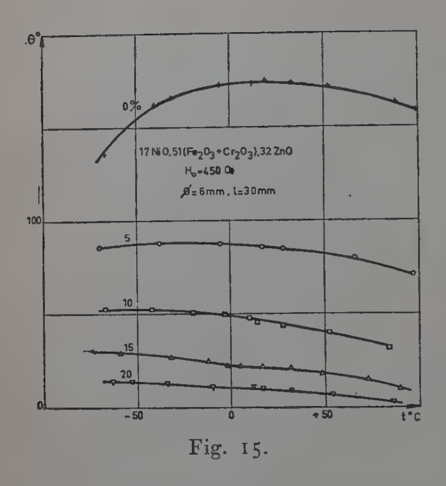


Fig. 15.

Dans le cas particulier d ferrites de Mn on obtient, pou certains pourcentages de Cr_2O un coefficient de températu très faible ; cela peut être tr intéressant pour des applic tions pratiques (fig. 17).

Les pertes d'insertion α v rient en général suivant l'allu des courbes de la figure 18.

Le phénomène le plus int ressant est peut-être l'augme tation, souvent considérable, d la rotation θ avec la températu pour certains échantillons. No reviendrons ultérieurement s ce point. On peut aussi rema quer que les fortes variations de θ se produisent pour les mêmes écha tillons que les fortes variations de α, mais en sens contraire.

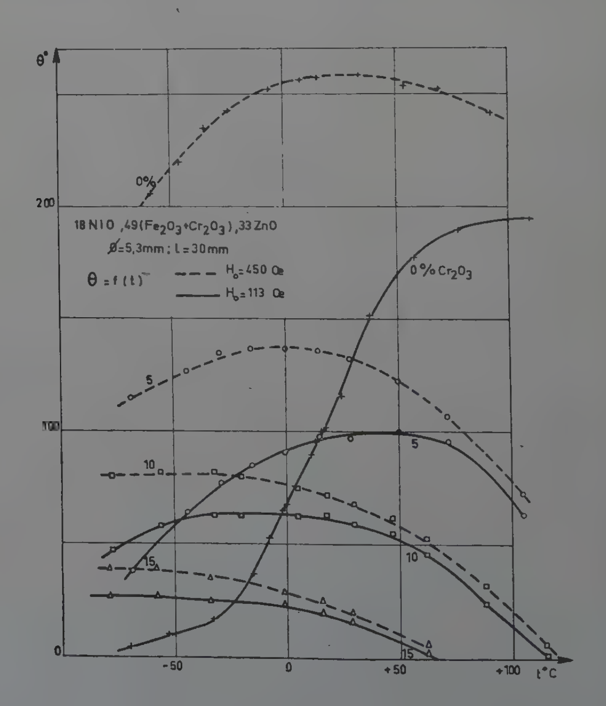


Fig. 16.

Mesures de H_r. — Le champ e résonance a été mesuré en ffet Faraday, à l'aide de l'ap- areillage déjà décrit, sur es échantillons remarqua- les. En aucun cas, on n'ob- ient l'augmentation du hamp de résonance que l'on alcule par application de la ormule de Kittel quand M iminue sous l'action de la empérature. Trois résultats ypiques sont reportés sur la gure 19.

Aux fortes diminutions de I_r correspondent des dimi- utions importantes des per- es à champ faible. On etrouve donc une des conclu- ions de notre étude à tempé- ature fixe, à savoir que la iminution des pertes à hamp faible n'est pas due à a variation du champ de ésonance.

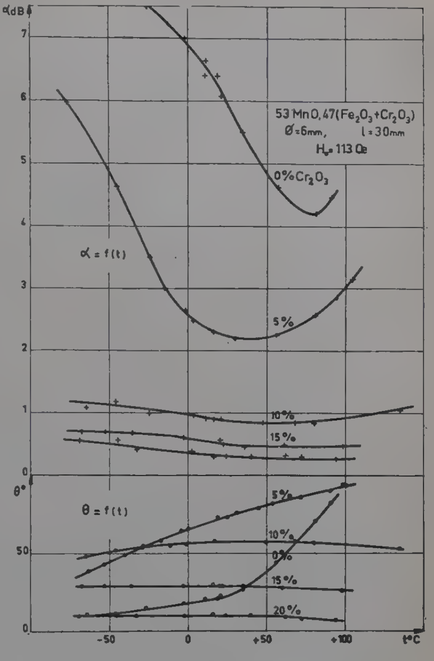


Fig. 17.

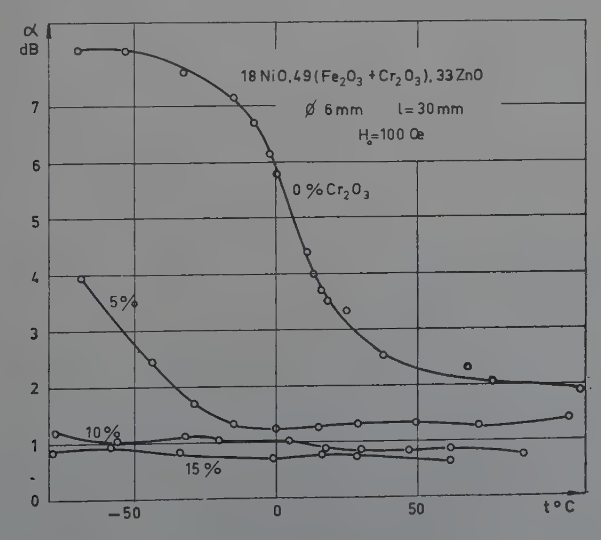


Fig. 18.

De même qu'à température fixe, la diminution du champ de résonanc observée ici peut être attribuée aux effets dimensionnels. En effet, l variation du terme $M\varepsilon$ de la formule 18 se fait maintenant par actio de la température. L'aimantation M diminue quand la températur augmente, mais dans des proportions très variables suivant la composi tion (fig. 20). D'autre part, la variation de ε avec la température es relativement faible (fig. 31). Suivant les cas, on observera donc un diminution de H_r plus ou moins accusée en fonction de la température.

Très peu d'auteurs ont d'ailleurs publié des résultats de mesure effectuées en effet Faraday en fonction de la température.

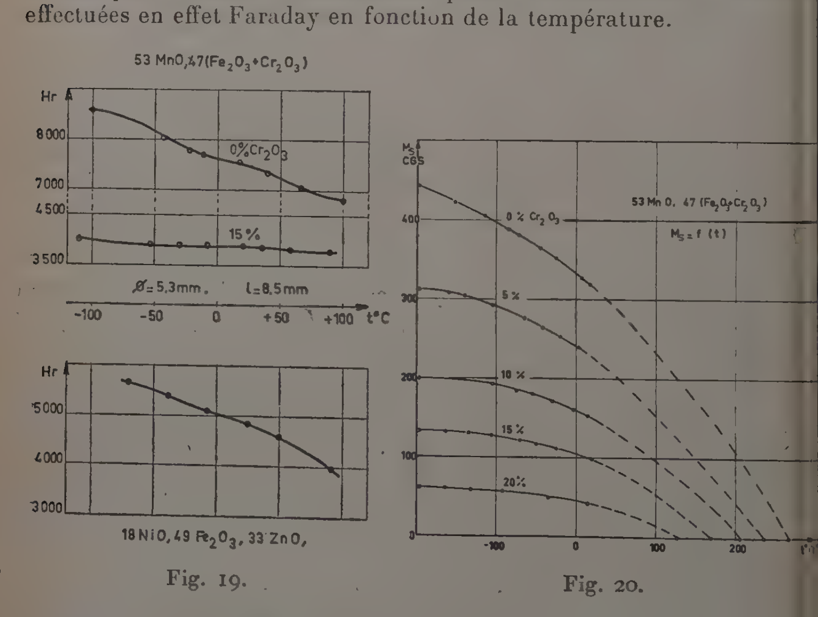


Fig. 19. Fig. 20.

Snieder (40) a mesuré H_r sur des cylindres de « Ferroxcube » d très petits diamètres (inférieurs à 1,5 mm). Extrapolant au diamètr nul, il trouve que H_r augmente avec la température ; ses valeurs véri fient d'une façon satisfaisante la relation de Kittel pour un cylindr infiniment mince : $\omega = \gamma (H_r + 2\pi M)$. Les très petits diamètres utilisé ne doivent pas donner lieu à des effets dimensionnels.

Duncan et Swern (29) ont mesuré H_r sur des cylindres de « Ferra mic » de diamètre 3,4 mm, de longueur 50 mm ; leurs mesures ont ét effectuées avec l'axe parallèle au champ appliqué (en guide circulaire et perpendiculaire au champ appliqué (en guide rectangulaire).

Leurs résultats ne sont que qualitativement en accord avec les rela tions de Kittel.

Par contre, Kiseleva et Kondorskij (22) ont mesuré H_r sur des échan tillons de dimensions analogues à celles que nous avons utilisées. Leur

sultats obtenus sur quelques ferrites de Ni-Mg, concordent avec nos esures : H_r diminue quand la température augmente. En ce qui oncerne θ, ces mêmes auteurs trouvent une diminution régulière quand température augmente. Rappelons que pour certaines compositions e ferrite de Ni-Zn, nous trouvons pour θ des variations de ce type.

Enfin d'autres auteurs (1) (19) (30) ne se sont préoccupés que de la orrection de l'influence de la température sur les propriétés des sysèmes à ferrites.

Variations comparées de θ et de M. — Dans nos mesures avec un champ ppliqué de 100 Oe, nous rencontrons fréquemment des séries d'échanllons qui présentent un maximum de la rotation θ quand la teneur n Cr_2O_3 augmente, c'est-à-dire quand M_s diminue. De même, certains chantillons produisent une rotation croissante avec la température ou résentent un maximum dans la gamme de température envisagée. Il st évident que si l'on se rapproche encore du point de Curie on obserera alors une diminution brutale de θ.

On peut se demander si les variations de θ sont liées à l'aimantaon M qui existe dans l'échantillon quand est appliqué un champ e 100 Oe, inférieur au champ produisant la saturation. Cette aimanation peut être évaluée en entourant la partie centrale de l'échantillon ar une petite bobine reliée à un fluxmètre. La bobine est réalisée sur n manchon cylindrique en laiton de 0,04 mm d'épaisseur, dans lequel cylindre de ferrite glisse à frottement doux. Le calcul montre que $I = C\varphi$, φ étant la déviation du fluxmètre quand on extrait l'échanllon de la bobine. C est une constante dépendant des conditions éométriques. Ce calcul n'est valable que si l'on suppose l'aimanation uniforme dans la partie de l'échantillon située dans la bobine e lecture. De plus, les réserves que nous avons déjà faites pour évaluation des facteurs démagnétisants restent valables ici. Cependant, our une série d'échantillons de mêmes dimensions, on peut considérer vec une bonne approximation que M est proportionnel à φ.

Les mesures de M que nous avons effectuées de cette manière, aussi ien en fonction de la composition que de la température, montrent ue M varie qualitativement comme M_s. Des variations typiques de M_s ont indiquées figure 20. M et M_s diminuent quand la teneur en Cr_2O_3 ugmente, ou bien quand la température augmente.

Nous sommes donc maintenant en mesure de comparer nos résultats n rotation de Faraday avec les variations de M_s et de ε.

En ce qui concerne les prédictions théoriques, nous avons vu que la héorie de l'onde plane prévoit une rotation proportionnelle à la quantité $I_s\sqrt{\varepsilon}$. Les théories plus exactes, qui tiennent compte de la propagation ans le guide d'ondes, ne peuvent aboutir à des formules littérales xploitables dans notre cas, parce que le rayon de l'échantillon est

important par rapport à celui du guide. Toutefois on peut déduire de calculs numériques de Waldron (45) que la rotation θ doit varier dan le même sens que M_s et que ε, sans qu'il soit possible de précise l'allure exacte de la loi de variation.

Nous sommes obligés de dire que nos résultats expérimentaux n permettent pas de confirmer ces conclusions théoriques. En effet cons dérons les variations de la quantité $M_s\varepsilon$ en fonction de la compositio

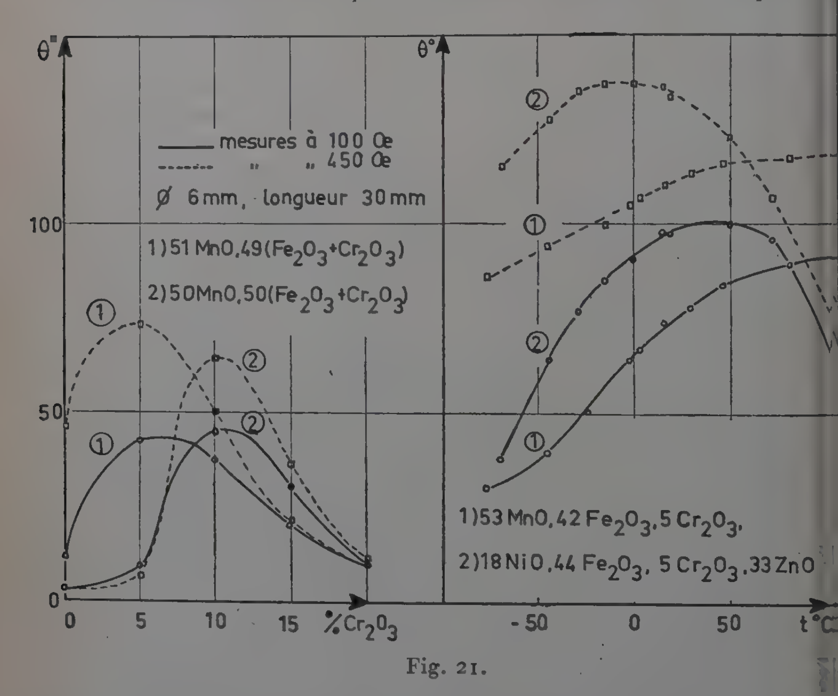


Fig. 21.

ou de la température ; ces variations sont facilement calculables d'aprè nos différents résultats de mesure (par exemple fig. 9, 20, 31 e tableau IV). Ces variations sont d'ailleurs très simples : $M_s\varepsilon$ décro régulièrement quand la température ou le pourcentage de Cr_2O_3 aug mente. Si l'on compare ces variations aux variations typiques de indiquées sur la figure 21, la conclusion est immédiate : les variation de $M_s\varepsilon$ ne peuvent absolument pas expliquer les variations mesurée de θ, quelle que soit la façon dont on provoque les variations de ε e de M_s.

Conclusion des études de rotation de Faraday. — Les mesures qu nous avons effectuées, tant à température fixe qu'à température variabl conduisent à une conclusion très nette : il est possible, par augmen

tation de la teneur en Cr_2O_3, d'obtenir une diminution importante des pertes d'insertion à champ faible ; toutefois, cette diminution n'est absolument pas due à une augmentation du champ de résonance, lequel accuse au contraire une diminution très notable.

La diminution des pertes peut être expliquée par la diminution de ε'' quand la teneur en Cr_2O_3 augmente. Quant à la variation de H_r elle s'explique par des effets dimensionnels dus à la taille importante des échantillons.

D'autre part, les variations de θ en fonction de la température ou de la composition ne peuvent être expliquées, même qualitativement, par les théories des ondes planes ou guidées. Une des raisons de ce désaccord pourrait être, à notre avis, l'influence de phénomènes parasites qui se manifestent dès que l'échantillon atteint une taille importante.

DEUXIÈME PARTIE

Études en cavités résonnantes.

La comparaison entre des formules théoriques et des résultats d'expérience doit tenir compte des variations de deux facteurs intrinsèques au matériau : le facteur de Landé g et la constante diélectrique ε. La mesure de ces paramètres ne pourra être effectuée que sur des échantillons de petite taille ; il est alors très commode d'opérer en cavités résonnantes. Après un bref rappel théorique, nous étudions les conditions de la mesure de g et ε en cavités.

Pour ces travaux nous avons utilisé d'une part les compositions étudiées dans la première partie, d'autre part certains grenats de terres rares dont les propriétés particulières nous étaient utiles.

Théorie élémentaire de la résonance. — Ferromagnétisme. — Dans le cas d'un corps ferromagnétique de forme quelconque, nous avons déjà vu que le champ de résonance H_r et la pulsation de l'onde haute fréquence étaient liés par la formule de Kittel :

$$\omega^2 = \gamma^2[H_r + (N_x - N_z)M][H_r + (N_y - N_z)M].$$

Cette relation ne tient compte ni de l'amortissement ni des champs internes autres que les champs démagnétisants.

Elle se réduit à :

$$\omega = \gamma[H_r + (N_x - N_z)M]$$

pour un cylindre de révolution d'axe Oz, pour lequel $N_x = N_y$ et à

$\omega = \gamma H_r$ pour une sphère. Cette dernière relation, associée à $\gamma = g$ est utilisée pour la mesure du facteur g.

On peut aussi faire le calcul en tenant compte d'un terme d'amortissement tel celui utilisé par Hogan (21) dans le cas de l'effet Faraday ; on trouve alors, en supposant λ petit :

— pour une sphère :

$$(20) \qquad H_r = \frac{\omega}{\gamma(1+\lambda^2)} \sqrt{2\sqrt{(1+\lambda^2)} - (1+\lambda^2)} ;$$

— pour un cylindre de révolution d'axe OZ :

$$(21) \qquad H_r = \frac{\omega}{\gamma(1+\lambda^2)} \sqrt{2\sqrt{(1+\lambda^2)} - (1+\lambda^2)} - M(N_x - N_z).$$

où λ est le coefficient d'amortissement de la formule 4.

Remarquons que la correction par rapport au cas sans pertes e presque négligeable ; pour $\lambda = 0{,}05$, cette correction est de 5 p. 1 000

Ferrimagnétisme. — L'action des sous-réseaux sur la résonance magnétique a été étudiée d'abord par Wangsness (49), puis sous une forme plus utilisable par Dreyfus (15).

Les équations de Bloch pour deux sous réseaux s'écrivent :

$$(22) \qquad \left\{ \begin{array}{l} \dfrac{1}{\gamma_1} \dfrac{d\vec{M}_1}{dt} = \vec{M}_1 \wedge [\vec{H}_0 + \vec{M}_2(m - N_i)] \\ \dfrac{1}{\gamma_2} \dfrac{d\vec{M}_2}{dt} = \vec{M}_2 \wedge [\vec{H}_0 + \vec{M}_1(m - N_i)] \end{array} \right. \qquad i = x, y$$

m étant le coefficient de champ moléculaire, N_i le facteur démagnétisant ; on a $N_i \leqslant 4\pi$, donc $N_i \ll m$.

Nous pensons qu'il serait incorrect de négliger ici N_i devant m. En effet, on obtiendrait ainsi des équations indépendantes de la forme de l'échantillon ; or, nous savons expérimentalement que la valeur du champ de résonance dépend fortement de la forme de l'échantillon (tableau II).

Nous avons repris la résolution des équations précédentes en conservant les facteurs démagnétisants. La simplification $N_i \ll m$ n'intervient qu'à la fin des calculs. Dans le cas de la sphère on obtient la relation indépendante des N_i donnée par Dreyfus :

$$(23) \qquad \gamma_1\gamma_2 H_r^2 + [\omega(\gamma_1 + \gamma_2) + \gamma_1\gamma_2(M_1 + M_2)m] H_r + \omega^2 + (\gamma_1 M_2 + \gamma_2 M_1)\omega m =$$

Cette relation a été très soigneusement discutée et comparée à l'expérience par Paulevé (34).

Il est toutefois très important de remarquer que les N_i s'éliminent non pas parce que $N_i \ll m$, mais parce que $N_x = N_y = N_z$.

ans le cas du cylindre de révolution d'axe parallèle au champ appli-, à la relation précédente s'ajoute un terme correctif dépendant $N_x - N_z$) ; on obtient alors :

$$\left\{ \begin{array}{l} \gamma_1\gamma_2 H_r^2 + [\omega(\gamma_1+\gamma_2)+\gamma_1\gamma_2(M_1+M_2)m]H_r + \omega^2 + \omega m(\gamma_1 M_2+\gamma_2 M_1) \\ \qquad + \omega(\gamma_1 M_1+\gamma_2 M_2)N_e + \gamma_1\gamma_2(M_1+M_2)^2 m N_e = 0 \end{array} \right.$$

:

$$N_e = N_x - N_z$$

remarque que même dans le cas $\gamma_1 \sim \gamma_2$. il subsiste encore le ne :

$$\gamma_1\gamma_2(M_1 + M_2)^2 m N_e.$$

Dans le cas général $N_x \neq N_y \neq N_z$, il n'est plus possible de séparer les ıx sens de polarisation de façon à obtenir deux équations du second gré en H_r. Cela peut être d'ailleurs expliqué physiquement. En effet, étudiant la rotation de Faraday, nous avons vu qu'une onde progres-e ne peut se décomposer en deux ondes circulaires que si le milieu sède la symétrie de révolution autour du champ H_0. Cette condition te valable dans une cavité résonnante, puisque l'on peut considérer système d'ondes stationnaires dont la cavité est le siège comme la ultante de deux ondes se propageant en sens inverse ; la condition écédente s'applique à chacune de ces ondes.

L'équation du quatrième degré que l'on obtient dans le cas général présente que peu d'intérêt pratique.

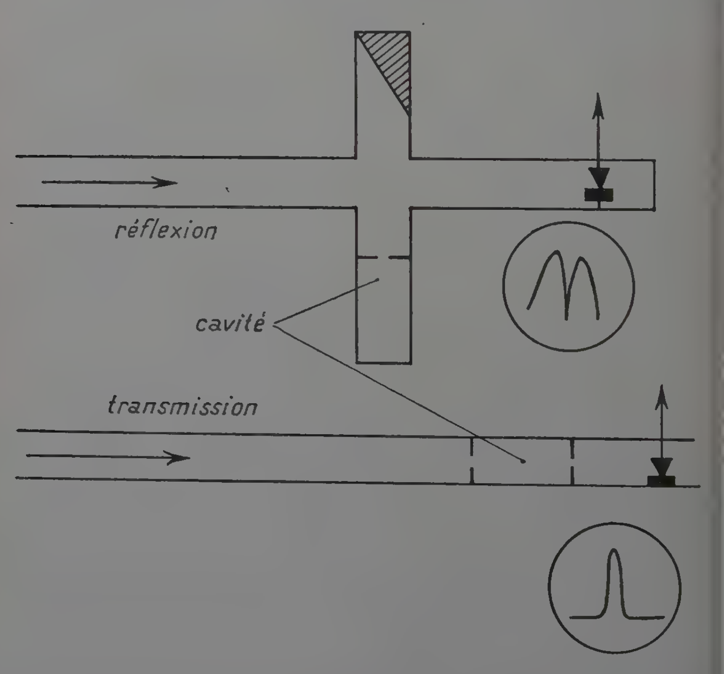
Si l'on se place loin d'un point de compensation les relations précé-ntes se ramènent toutes aux formules de Kittel appropriées, le fac-ır γ étant remplacé par le facteur γ efficace de la formule 16.

TABLEAU II

Type d'échantillon	t °K	H_r mesuré, en œrsteds		H_r calculé, en œrsteds	
		axe // H_0	axe ⊥ H_0	axe // H_0	axe ⊥ H_0
5 Fe_2O_3, 3 Y_2O_3 :					
ø 0,64 mm, l 2,45 mm.	290	2 690		2 684	
ø 0,85 mm, l 2,28 mm.	—	2 800	3 310	2 813	3 416
Sphères	—	3 160		3 213	
5 Fe_2O_3, 3 Er_2O_3 :					
ø 1,05 mm, l 2,79 mm.	290	4 300	4 770	4 257	4 785
Sphères	—	4 500		4 600	
5 Fe_2O_3, 3 Gd_2O_3 :					
ø 2 mm, l 3,34 mm.	200	3 123	3 300	3 138	3 338
Sphères	—	3 190		3 204	
ø 2 mm, l 3,96 mm.	300	1 800	1 800	2 060	
Sphères	—	1 800		2 057	

Remarquons, d'autre part, que les facteurs démagnétisants inter-nant par le produit $N_e (M_1 + M_2)$ leur influence sera d'autant moi marquée que l'on se rapprochera d'un point de compensation (cas grenat de gadolinium sur le tableau II) ou du point de Curie. Po montrer l'influence de la forme de l'échantillon, nous avons rasseml dans le tableau II quelques valeurs de champ de résonance mesurées s des cylindres et sur des sphères. Les valeurs de certains paramèt nécessaires au calcul théorique de H_r ont été fournies par les trava de Paulevé (34), Pauthenet (35) et Barbier et Aléonard (2). Les cham démagnétisants sont toujours évalués par assimilation à un ellipsoï

Appareillage de mesure. — L'emploi de cavités résonnantes da l'étude des matériaux en microondes étant maintenant devenu clas que, nous nous contenterons d'une brève description de nos appare



lages. Nous avons employé des cavités résonnantes rectangulaires circulaires, par réflexion et par transmission. Un oscillographe à de voies est utilisé pour faire apparaître la courbe de surtension de cavité et celle de l'ondemètre. La modulation en fréquence est four par une tension en dents de scie appliquée au réflecteur du klystr Les cavités par réflexion sont montées dans une des branches d'un hybride ; on observe sur l'écran le mode du klystron dans lequel

écoupe la courbe de résonance de la cavité. Les cavités en transmission placent « en série » dans le montage. Ces dernières nous semblent ailleurs préférables aux cavités par réflexion car, d'une part, elles ermettent d'observer seulement la courbe de résonance de la cavité, ns superposition du mode du klystron, d'autre part, elles ne nécessint pas de té hybride pour leur montage. Enfin elles permettent une esure commode des variations du « coefficient de transmission » de cavité, donc des variations du facteur de surtension Q. Par contre, s cavités en transmission à deux iris sont difficilement utilisables pour es mesures à température variable : il est en effet peu commode de s introduire dans des vases de Dewar, sauf dans des cas particuliers.

Nous avons donc mis au point, en collaboration avec A.-J. Berteaud, es cavités par transmission à un seul iris ; le couplage de sortie se fait l'aide d'une antenne située en un maximum de champ électrique. 'antenne est ensuite couplée au guide d'ondes portant le détecteur.

Cavités rectangulaires. — C'est un tronçon de guide de lonueur $n\lambda_g/2$ fermé à chaque extrémité par un diaphragme métallique résonnant dans les modes TE_{01n}. Le couplage se fait en général par n iris percé dans l'un des diaphragmes. Appliquée aux cavités rectanulaires, la technique précédente permet la réalisation de cavités par ansmission à un seul iris dont l'entrée et la sortie sont situées du ême côté ; ces cavités sont donc facilement rendues étanches ; leur rme permet de les introduire dans un vase de Dewar de petit amètre. La sonde de couplage est alors constituée par un fil de cuivre ıfilé dans un tube de quartz de 3 mm de diamètre extérieur, le tout aversant les parois accolées des guides d'ondes, dans la position léquate.

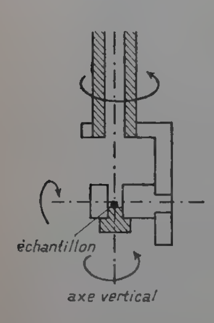
Les coefficients de surtension de ces cavités sont de l'ordre de 3 000.

REMARQUE. — Dans certains cas, en particulier aux fréquences plus isses (3 GHz par exemple), il est intéressant de supprimer complèteent les iris de couplage et de les remplacer par des antennes électriıes ou magnétiques reliées directement à des fiches coaxiales fixées sur cavité. On peut ainsi réaliser des montages entièrement en câble, uf évidemment en ce qui concerne la cavité de mesure.

L'échantillon est maintenu par une ou deux tiges de diélectrique erpendiculaires au petit côté et placées en un plan de champ magnétiıe maximal. Dans le cas où la cavité est plongée dans un liquide les rties des tiges sont protégées par des fourreaux étanches.

Cavités cylindriques circulaires en modes TE_{11n}. — Outre la posbilité d'obtenir des meilleurs coefficients de surtension, les cavités rculaires se prêtent plus facilement à la réalisation de cavités étanes, démontables et dans lesquelles on peut manipuler l'échantillon l'extérieur. Par exemple, la figure 22 donne le schéma de la

cavité TE_{112} que nous avons réalisée pour l'étude de l'anisotropie c
monocristaux. Son coefficient de surtension Q est d'environ 4 oo



L'échantillon, fixé sur un support permettant tro rotations perpendiculaires, peut être introdu sans aucune modification mécanique de la cavit L'une des rotations, celle autour de l'axe vertica est commandée de l'extérieur par l'intermédiai d'un tube de quartz. Le passage de ce tube a ét dégagé en utilisant un couplage par sonde d deux guides perpendiculaires. L'ensemble d porte-échantillon passe au travers de l'iris.

Un thermocouple de très petit diamètre (« ther mocoax » de ∅ 0,5 mm) peut être introduit par l tube de quartz jusqu'à 1 mm de l'échantillon Nous avons remarqué que l'introduction de c thermocouple ne produit qu'une perturbation négligeable dans la cavit A la précision de nos mesures, il peut être laissé en permanence san modifier les valeurs du champ de résonance mesurées.

Une autre cavité de ce type, résonnant dans le mode TE_{111}, a ét

Fig. 22.

alisée pour des mesures de constante diélectrique. Le coefficient de rtension est d'environ 4 000. L'introduction de l'échantillon se fait tte fois par le fond. L'étanchéité est assurée par un bouchon vissé.
Ces cavités comportent des ajutages et des diaphragmes en mica pour availler sous une atmosphère contrôlée, à pression voisine de la pres-on atmosphérique.

Production et mesure des champs magnétiques. — La plupart de s mesures ont été effectuées dans un électro-aimant Beaudouin pe 330. Le champ est déterminé par la mesure du courant par un npèremètre semi-étalon. L'étalonnage est effectué au fluxmètre orma, préalablement étalonné par résonance d'un cristal de DPPH.
Certaines de nos mesures ont été faites dans un électro aimant arian ; le champ est alors mesuré à l'aide d'un gaussmètre à résonance cléaire que nous avons réalisé en collaboration avec A.-J. Ber-ud (1).

Mesures du facteur *g*. — Cas des polycristaux. — Nous avons vu que ns le cas d'un échantillon sphérique, la relation exprimant la réso-nce se simplifie pour donner :

$$\omega = \gamma H_r \qquad \text{où} \qquad \gamma = g\frac{e}{2m}$$

est la valeur du champ continu appliqué qui donne lieu au maximum bsorption de l'énergie hyperfréquence. Comme nous le verrons par suite, cette valeur de H_r dépend dans une certaine mesure des condi-ns expérimentales. La valeur déduite brutalement des deux formules dessus devrait donc s'appeler g effectif ; la valeur théorique g corres-ndrait à un matériau non poreux et à une influence négligeable de la éthode de mesure sur le paramètre mesuré.
Nous avons déjà parlé des cavités résonnantes, qui sont du type ctangulaire, TE_{102}, TE_{103}, TE_{104} et du type cylindrique circu-re TE_{112}.
La sphère de ferrite est placée en un point de la cavité correspondant n maximum de champ magnétique hyperfréquence, mais éloigné le is possible des parois.
Le support de l'échantillon a une grande influence sur la valeur g effectif. La mousse de polystyrol donne les meilleurs résultats, is elle est d'utilisation difficile pour des mesures en température. us avons pris comme référence les mesures faites avec support en usse, celle-ci ayant une action très faible sur les ondes hyperfré-ences. Il est tentant d'utiliser des tiges de laiton placées perpendicu-rement au petit côté du guide ; l'équilibre de température entre

(1) Nous sommes heureux de remercier M. Averbuch qui a bien voulu is faire profiter de son expérience dans ce domaine.

l'échantillon et le bain dans lequel plonge la cavité serait ainsi faci ment assuré. Malheureusement, les résultats obtenus de cette mani sont complètement erronés. Par exemple, un même échantillon sphé que donne $g_{eff.} = 2{,}09$ supporté par la mousse de polystyrol $g_{eff.} = 2{,}26$, quand il est coincé entre deux tiges de laiton. Ce phér

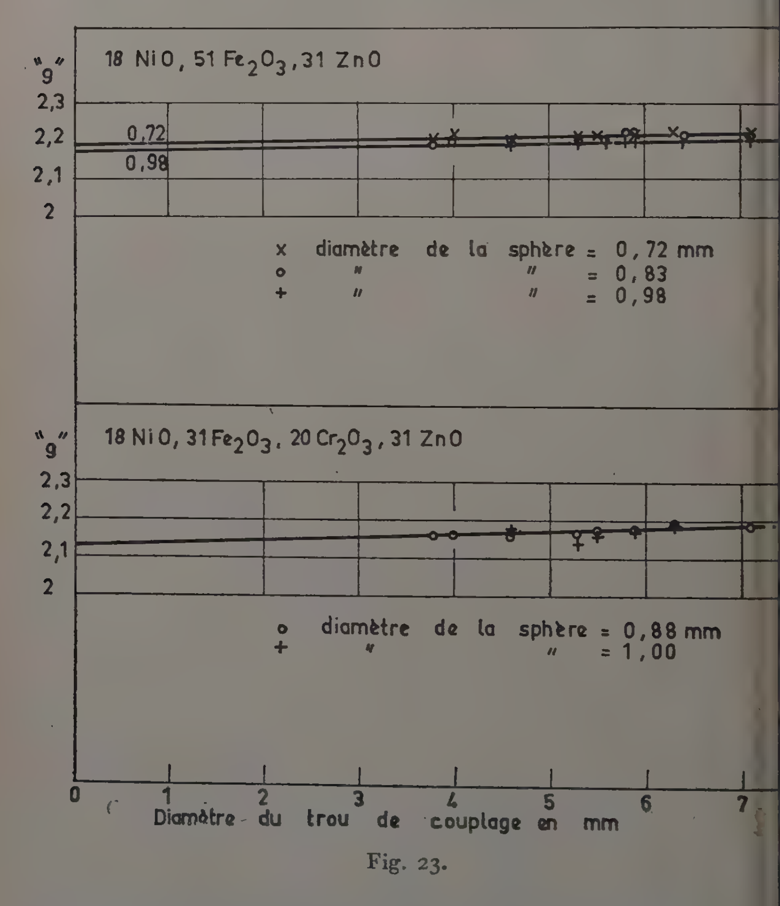


Fig. 23.

mène n'est pas facilement explicable, car une perturbation éventu du champ au voisinage de l'échantillon ne devrait pas agir sur valeur de H_r.

Des résultats très satisfaisants sont obtenus avec des supports diélectriques, les dimensions en étant diminuées le plus possible téflon et le quartz transparent ont été surtout utilisés.

Nous avons réuni sur la figure 23 les valeurs de $g_{eff.}$ obtenues A.-J. Berteaud, sur quatre échantillons sphériques quand on fait va

diamètre du trou de couplage de la cavité. Snieder (40) avait déjà marqué l'influence du diamètre du trou de couplage sur la valeur $g_{eff.}$. Cet effet, nettement marqué, semble dépendre du type de atériau étudié, car nous trouvons une variation de sens contraire à le observée par Snieder.

Si l'on juge que la valeur théorique de g est celle qui correspond à diamètre nul du trou de couplage, cela entraînerait, pour des mesu- s faites comme les nôtres, avec un iris de diamètre 5,9 mm, une rrection de l'ordre de 0,5 p. 100.

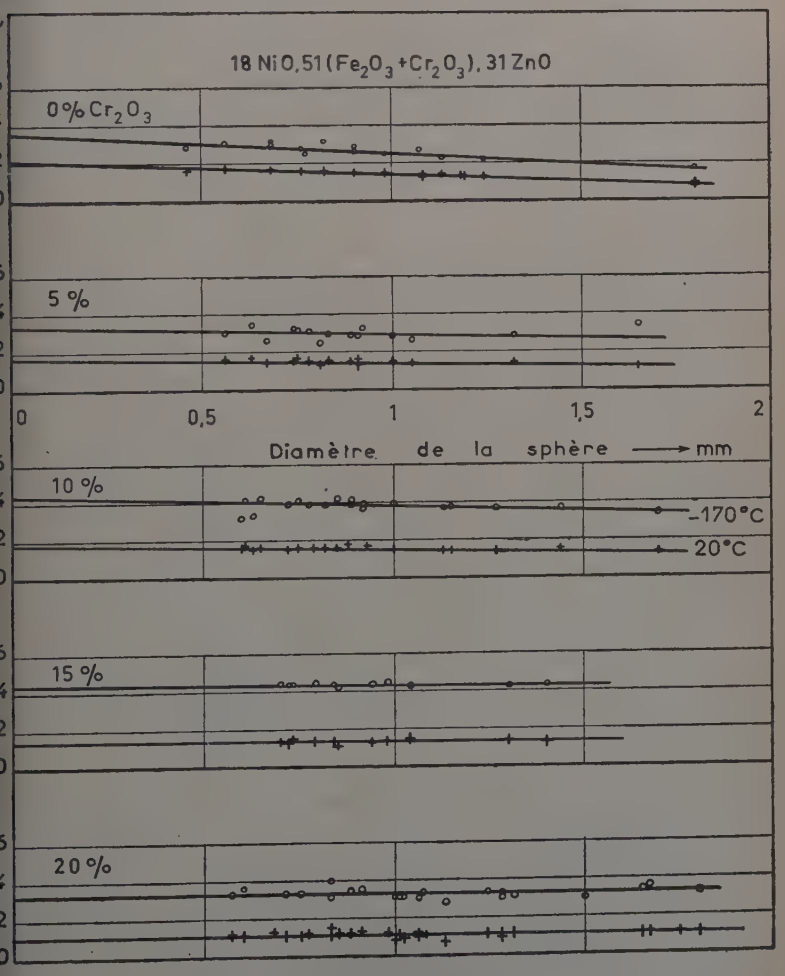


Fig. 24.

Il semble en effet évident que la variation du diamètre du trou couplage modifie la charge de la cavité et, par conséquent, sa fréquen de résonance et son coefficient de surtension. Mais cela ne devr entraîner qu'une variation du second ordre pour la quantité me rée $g_{\text{eff.}}$. Il paraît légitime de prendre comme valeur correcte ce correspondant à une cavité idéale, c'est-à-dire à un trou de coupla infiniment petit. Pour cette opération une extrapolation linéaire fonction du diamètre semble satisfaisante.

Sur la figure 24 sont réunies les mesures de $g_{\text{eff.}}$, sur une des sér d'échantillons déjà étudiées, aux deux températures de 20° C — 170° C. On y remarque une variation importante, pour certai échantillons, de $g_{\text{eff.}}$ en fonction du diamètre de la sphère. Cet effet connu depuis les premières expériences de résonance (5) (52). N points expérimentaux vérifient très bien une loi linéaire entre $g_{\text{eff.}}$ et rayon R de la sphère. On remarque que la pente de la droite représe tative $g_{\text{eff.}} = f(R)$ diminue quand la teneur en chrome augmente. Po des teneurs moléculaires de 15 à 20 p. 100, g_{eff} est sensiblement ind pendant de R. On admet généralement que la valeur théorique g celle qui correspondrait à un diamètre d'échantillon nul.

Miles (31) a proposé pour la variation de H_r en fonction du rayon de la sphère, une loi expérimentale de la forme :

$$H_r = H_i + h_0\left(\frac{R}{\lambda}\right)^2 \tag{25}$$

où λ représente la longueur d'onde dans l'air.

Artman (4) a complété cette loi par une justification théorique appr chée en précisant la grandeur du coefficient h_0 :

$$h_0 = 4\pi M\varepsilon . \frac{16\pi^2}{45} .$$

Nos résultats expérimentaux appellent deux remarques :

— si l'on considère l'amplitude de la variation en fonction diamètre de la sphère, on doit s'attendre à ce que le produit $M\varepsilon$ devien très petit quand la teneur en Cr_2O_3 augmente ; en effet, le facteur g devient indépendant de R. On peut vérifier dans le tableau III que produit $M\varepsilon$ varie dans le rapport de 9 à 1, ce qui donne un accord to à fait correct avec la variation expérimentale du coefficient h_0.

Tableau III

P. 100 Cr_2O_3	0	5	10	15	20
M_s	288	235	179	124	93
ε	15	10	9,2	7,7	5
εM_s	4 320	2 350	1 647	955	465

— Par contre, si l'on ne s'attache qu'à la forme de la loi de variation le $g_{eff.}$ en fonction du diamètre, nos résultats expérimentaux ne constituent pas un critère de la validité ou de la non-validité de la formule précédente. En effet, ces résultats fournissent également une vérification satisfaisante d'une loi linéaire en R^2. Dans le cas de la série étudiée où le désaccord est le plus marqué, celui du ferrite sans chrome, l'extrapolation en R donne $g_{eff.} = 2.21$ alors que l'extrapolation en R^2 donne $g_{eff.} = 2,17$, soit une différence de 2 p. 100.

Artman reconnaît d'ailleurs qu'il y a sur quelques points désaccord entre la théorie et l'expérience.

En dernier lieu la porosité de l'échantillon peut avoir une influence sur la différence existant entre la valeur mesurée $g_{eff.}$ et la valeur réelle de g. Cet effet, dont nous avons parlé à propos des échantillons de grande dimension a été étudié par Snieder (40) dans le cas de sphères placées dans des cavités. La valeur de $g_{eff.}$, corrigée de l'effet de porosité, est déduite de la relation :

$$\omega = \gamma(H_r + H_p)$$

où H_p est un champ correctif calculé. Pour les échantillons étudiés par Snieder, H_p varie de 250 à 450 Oe, à la température ambiante et à 3,2 cm de longueur d'onde, quand la porosité passe de 13 à 26 p. 100 (La porosité en pour cent est ici définie par $p = 100\, q$, q étant la fraction du volume total occupée par les pores). La variation correspondante de $g_{eff.}$ serait en moyenne de 12 p. 100.

Nous avons cherché à évaluer l'effet de la porosité sur nos mesures en étudiant les échantillons de composition constante, mais de porosité variable dont nous avons déjà parlé. L'influence de la porosité semble beaucoup moins marquée que pour les matériaux étudiés par Snieder. Par exemple, pour une porosité passant de 17 p. 100 à 35 p. 100, le champ de résonance, mesuré sur des sphères de 0,90 mm de diamètre, varie de 4 p. 100, ce qui entraîne une variation égale de $g_{eff.}$.

Il est donc très difficile de déterminer avec précision la valeur exacte du facteur g. Toutefois, pour une série d'échantillons de compositions voisines, des mesures faites dans la même cavité et extrapolées à un diamètre d'échantillon nul, peuvent fournir des résultats valables. Seule subsistera l'influence de la porosité. Enfin, si l'on considère le même échantillon placé à différentes températures, les variations relatives de $g_{eff.}$ que l'on peut mesurer doivent être très voisines des variations de g théoriques.

Les figures 25 et 26 donnent quelques résultats sur les variations de $g_{eff.}$, en fonction de la composition ou en fonction de la température. Ces résultats sont en accord avec ceux de Snieder sur des ferrites polycristallins et ceux de Healy et Johnson (20) sur un monocristal de ferrite de nickel.

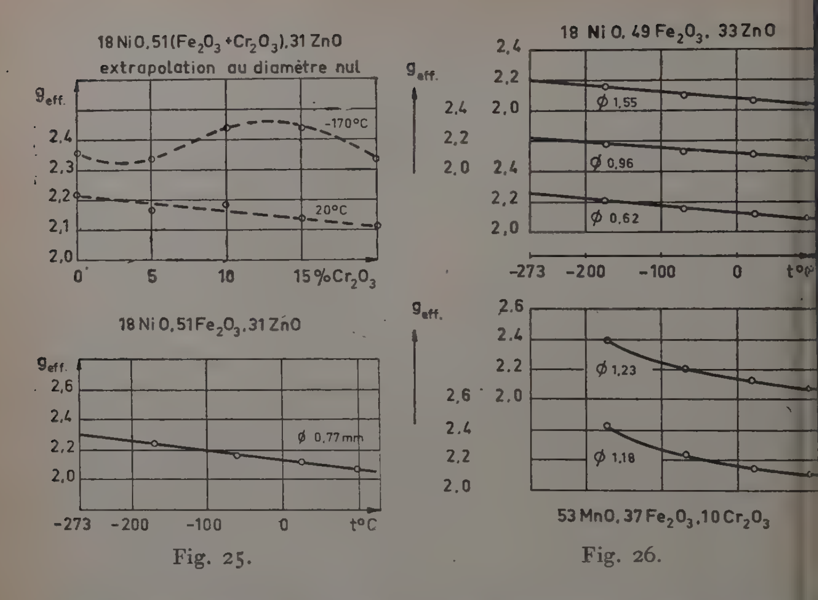


Fig. 25. Fig. 26.

Cas des monocristaux. — L'emploi de monocristaux pour les mesure de *g* peut présenter des avantages. En effet, d'une part, l'influence d la porosité est pratiquement éliminée (la densité réelle étant très voisin de la densité théorique), d'autre part, la largeur de la courbe de réso nance plus étroite que pour les polycristaux permet dans certains ca des mesures plus précises du champ de résonance.

Disposant de monocristaux de grenat d'yttrium produits au labora toire [1], nous avons étudié la détermination de *g* et par la même occa sion de la constante d'anisotropie du premier ordre K_1 par une méthoc uniquement gyromagnétique ; l'orientation du monocristal est repéré par résonance : il n'est donc pas fait appel à une orientation au rayons X.

L'étude des conditions de résonance d'un monocristal du systèm cubique (13) (24) conduit aux trois formules suivantes, valables pou un échantillon sphérique et en supposant la constante d'anisotropie d second ordre K_2 négligeable :

$$\frac{\omega^2}{\gamma^2}=\left(H_{100}+2\frac{K_1}{M}\right)^2 \tag{26}$$

$$\frac{\omega^2}{\gamma^2}=\left(H_{110}+\frac{K_1}{M}\right)\left(H_{110}-\frac{2K_1}{M}\right) \tag{27}$$

$$\frac{\omega^2}{\gamma^2}=\left(H_{111}-\frac{4}{3}\frac{K_1}{M}\right)^2. \tag{28}$$

[1] Tous les monocristaux que nous avons utilisés ont été préparés p H. Makram.

Des formules 26 et 28 et de la relation connue entre g et γ, on peut éduire :

9) $$\frac{K_1}{M} = -\frac{3}{10}(H_{100} - H_{111})$$

0) $$g = \frac{3{,}572\, f}{2H_{100} + 3H_{111}},$$

$_{100}$ est le champ de résonance en Oe mesuré dans une direcon $< 100 >$, f la fréquence correspondante en MHz.

Les mesures ont été effectuées à 9 175 MHz, sur des échantillons de ,5 mm de diamètre environ, avec l'appareillage déjà décrit. Le champ e résonance est déterminé à 1 Oe près, dans l'électro-aimant Varian.

Dans une première série de mesures, après avoir vérifié que les aleurs obtenues pour les deux sens d'une même direction étaient gales aux erreurs d'expériences près, on a mesuré le champ de résoance de 10° en 10° dans tout l'angle solide correspondant à une demi-

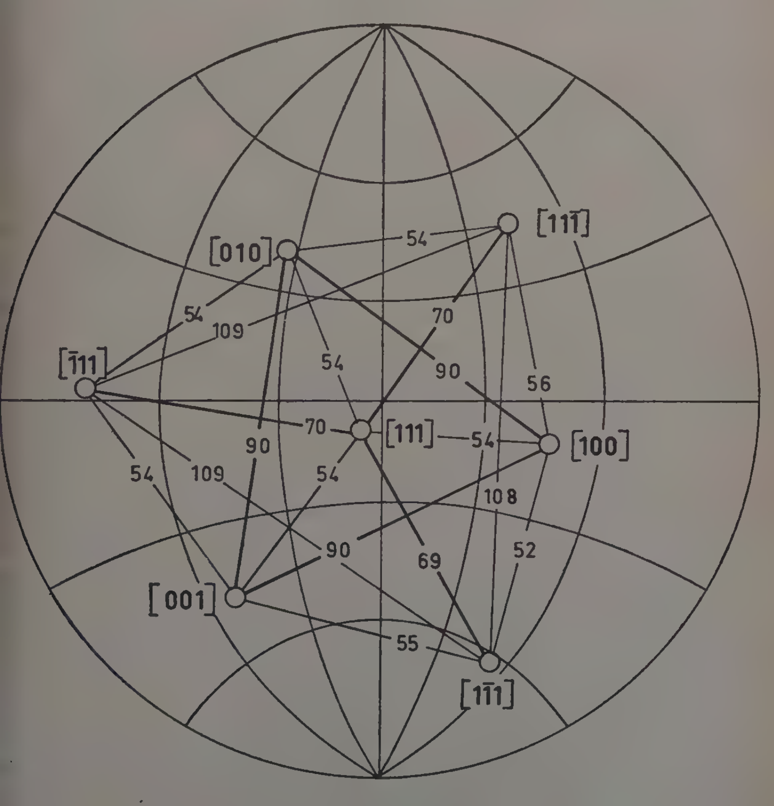
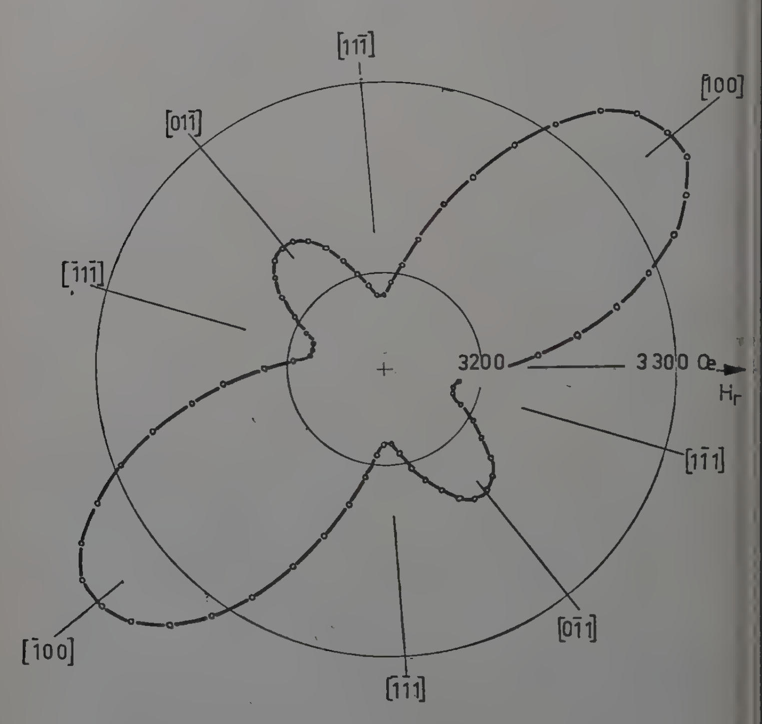


Fig. 27.

sphère, en utilisant seulement deux des trois axes de rotation du su
port. Les valeurs de H_r étant reportées sur une projection stéréogr
phique, on peut facilement identifier les directions < 100 > avec les tro
maximums et les directions < 111 > avec les quatre minimums de H
Sur la figure 27, on peut remarquer que les écarts angulaires entre l
maximums et les minimums sont très voisins des valeurs théoriques.



PLAN (011)

Fig. 28.

L'orientation du cristal étant alors repérée, on peut, à l'aide d
axes de rotation intérieurs à la cavité, disposer le cristal de maniè
que l'on puisse explorer toutes les directions d'un plan déterminé a
moyen de la rotation commandée de l'extérieur.

En particulier, un plan { 110 } permet d'obtenir les valeurs de H_r po
des directions < 100 > et < 111 >. La figure 28 montre les variatio
de H_r à la température ambiante, dans le plan (011) pour l'échantill
dont la pureté est la plus grande.

De la figure 28, on déduit : $H_{100} = 3\,343$ Oe, $H_{110} = 3\,231$ Oe, $H_{111} = 3\,188$ Oe.

Les formules 29 et 30 donnent : $g = 2{,}01 \pm 0{,}01$:

$$\frac{K_1}{M} = -46 \pm 0{,}5 \text{ ergs/cm}^3 \text{ gauss.}$$

Ces valeurs, reportées dans la formule 27, la vérifient à 1,5 p. 100 près.

Pour apprécier les possibilités de la méthode de mesure, nous avons déterminé $g_{\text{eff.}}$ et K_1/M de — 183 à + 20° C. On remarque, sur la figure 29, que la valeur de $g_{\text{eff.}}$ reste pratiquement constante. Ces

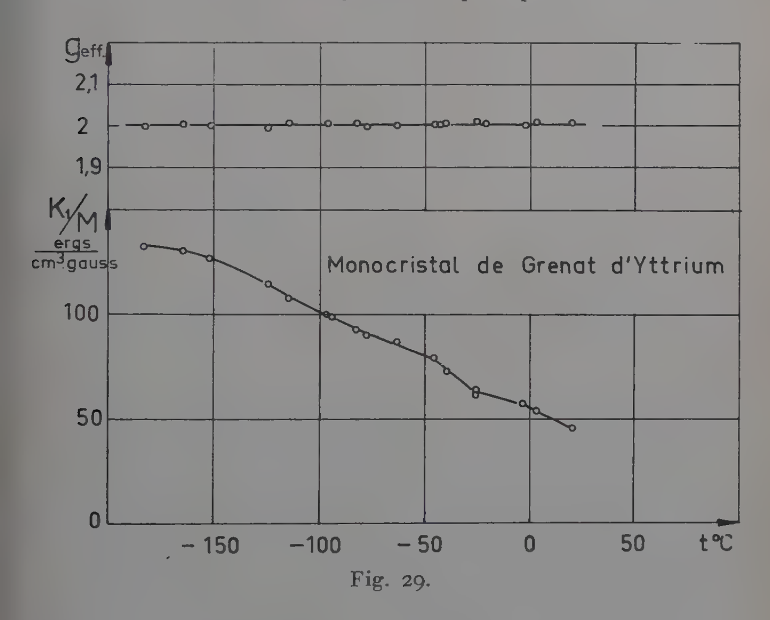


Fig. 29.

résultats concordent bien avec ceux que nous avons obtenus sur d'autres échantillons ; nos valeurs sont en accord avec celles publiées par d'autres auteurs (14) (27).

Remarque. — La méthode d'orientation que nous proposons peut donner une précision analogue à celle d'une orientation aux rayons X à condition que la largeur de la ligne de résonance du monocristal soit assez étroite. Il faut, en effet, pouvoir déterminer le champ de résonance à 1 ou 2 Oe près. De plus, pour que cette méthode soit utilisable commodément, cette détermination doit être rapide ; l'orientation complète nécessite en effet 361 points de mesure. On ne peut donc avoir recours pour chaque point au tracé de la courbe : énergie absorbée $= f(H)$ au voisinage de la résonance.

Les monocristaux de grenat d'yttrium constituent un matériau d choix pour ce type de mesure, mais des échantillons ayant des largeur de ligne plus importantes sont encore parfaitement utilisables.

Mesure de la constante diélectrique $\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon''$ (1). — Bien qu la théorie de la mesure de ε ait souvent été étudiée (41) (45) nou n'avons pas trouvé dans la littérature de nombreux résultats de mesur sur des ferrites dans notre gamme de fréquence.

A température ambiante des résultats pour certaines compositio ont été publiés (9) (33) (38). Par contre, nous n'avons pas connaissanc de résultats en fonction de la température.

Nous avons donc mesuré ε' et ε'' pour certains échantillons ayant de propriétés gyromagnétiques remarquables. Nous utilisons des méthode en cavités résonnantes, à l'exclusion de toutes les méthodes en guid d'ondes qui nécessitent de grosses quantités de matériaux soigneuse ment usinées ainsi que des calculs compliqués.

Principe de la mesure. — Si l'on introduit dans une cavité réso nante un échantillon diélectrique de petites dimensions, en une régio de champ électrique haute fréquence maximal et de champ magnétiqu haute fréquence minimal, la théorie des perturbations permet de relie la constante diélectrique complexe $\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon''$ au déplacement de l fréquence de résonance Δf et à la variation de l'inverse du coefficie de surtension $\Delta\left(\frac{1}{Q}\right)$.

Nous avons choisi de travailler soit sur des petites sphères e cavité TE_{111}, soit sur des cylindres de petit diamètre en cavité TM_{010}, cett dernière solution étant de beaucoup la plus intéressante, comme nou l'expliquerons plus loin. Ces deux formes d'échantillons ont été choisie parce qu'elles sont pour nous les plus commodes à usiner tout en n nécessitant que peu de matériau.

Les relations entre Δf, $\Delta\left(\frac{1}{Q}\right)$, ε' et ε'' sont alors les suivantes :

Méthode 1.

Échantillon sphérique en cavité TE_{111}.

$$\left|\frac{\Delta f}{f}\right| = 6{,}28\,\frac{V_e}{V_c}\cdot\frac{(\varepsilon'-1)(\varepsilon'+2)+\varepsilon''^2}{(\varepsilon'+2)^2+\varepsilon''^2} \qquad (31)$$

$$\left|\Delta\left(\frac{1}{Q}\right)\right| = 37{,}70\,\frac{V_e}{V_c}\cdot\frac{\varepsilon''}{(\varepsilon'+2)^2+\varepsilon''^2}\,. \qquad (32)$$

(1) Des mesures de ε, dont les résultats sont en accord avec les nôtre ont été aussi effectuées pour nous au Laboratoire National de Radioéle tricité. Nous sommes heureux de remercier M. Abadie, Directeur de c Laboratoire et M. Gidel et ses collaborateurs pour l'exécution de c mesures.

Méthode 2.

Échantillon cylindrique en cavité TM_{010}.

$$\left|\frac{\Delta f}{f}\right| = 1{,}855\ (\varepsilon' - 1) \cdot \frac{V_e}{V_c} \qquad (33)$$

$$\left|\Delta\left(\frac{1}{Q}\right)\right| = 3{,}71\ \varepsilon'' \cdot \frac{V_e}{V_c} \qquad (34)$$

V_e et V_c étant respectivement les volumes de l'échantillon et de la cavité.

Technique expérimentale. — On remarque immédiatement la forme beaucoup plus simple des relations (33) et (34) qui se rapportent à la méthode des échantillons cylindriques. En particulier ces relations sont indépendantes l'une de l'autre en ε' et ε'' et Δf est une fonction linéaire de ε'. C'est cette dernière particularité qui, à notre avis, donne sur le plan théorique l'avantage à la méthode 2. En effet, dans la méthode 1, la relation entre Δf et ε' est telle que Δf tend vers une limite quand ε' augmente. Expérimentalement, pour un échantillon sphérique de 2 mm³, l'erreur relative $\frac{\Delta\varepsilon'}{\varepsilon'}$ est égale à 13 p. 100 pour $\varepsilon' = 6$ et à 34 p. 100 pour $\varepsilon' = 20$.

Des raisons expérimentales militent aussi en faveur de la méthode 2, dont les deux seuls défauts sont d'une part de nécessiter des échantillons cylindriques (plus difficile à tailler que des échantillons sphériques) et d'autre part d'être incapable de fournir des résultats valables dans le cas où ε'' est très élevé.

En effet les relations (31) à (34) sont établies en supposant que le champ électrique haute fréquence est uniforme dans tout le volume de l'échantillon. Dans le cas d'une cavité TE_{11n}, la région de l'espace où cette condition est satisfaite est telle que le volume de l'échantillon ne peut dépasser 3 à 4 mm³. Les déplacements de fréquence qui en résultent, dans les cas les plus favorables, c'est-à-dire en cavité TE_{111}, sont de l'ordre de 10 MHz, donc difficiles à mesurer avec précision à l'aide d'un appareillage simple. De plus, un échantillon sphérique donné ne peut fournir qu'une seule valeur de Δf puisque son volume est invariable. Enfin, l'échantillon sphérique doit être maintenu au centre de la cavité par un support matériel.

Il n'en est plus de même dans le cas de la méthode 2. En effet, le champ électrique dans une cavité TM_{010} est constant tout au long de l'axe de révolution de la cavité. Un échantillon cylindrique de petit diamètre, placé suivant l'axe de la cavité, se trouve dans une région de champ constant quelle que soit la longueur dont il pénètre dans la cavité. L'échantillon traversant un des fonds de la cavité, il n'est pas nécessaire d'introduire un support. Le volume utile peut être important

d'où des déplacements de fréquence élevés ; il est variable, ce qui per-
met d'obtenir plusieurs mesures sur le même échantillon.

Pour la cavité que nous utilisons, les relations (33) et (34) devien-
nent :

$$\varepsilon' - 1 = 0{,}957 \frac{\Delta f}{l ø^2} \qquad (35)$$

$$\varepsilon'' = 4\,439 \frac{\Delta\left(\frac{1}{Q}\right)}{l ø^2} \qquad (36)$$

où l est la longueur de l'échantillon de diamètre ø à l'intérieur de la
cavité.

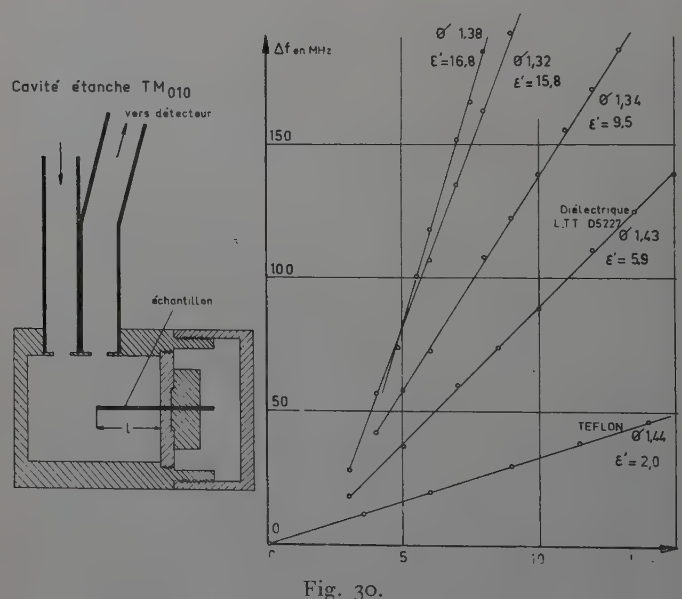


Fig. 30.

La figure 30 montre, à côté d'un schéma de la cavité, des courbes Δf
en fonction de l. On remarque que la plupart de ces courbes, tout en
étant linéaires, ne passent pas par l'origine. Il s'agit là de l'influence
des champs dépolarisants qui sont l'analogue des champs démagnéti-
sants. Cette influence est d'autant plus marquée que ε' est élevé, mais
devient négligeable dès que l est assez grand.

La cavité utilisée (fig. 30) travaille par transmission. Sa fréquence de
résonance à vide est de 9 275 MH, son coefficient de surtension à vide
Q_0 est de 4300. Les trous de couplage ont été disposés côte à côte pour
pouvoir rendre l'ensemble étanche, ce qui est nécessaire dans le cas de
mesures en fonction de la température. Un bouchon vissé protège l

rte-échantillon. L'échantillon est fixé sur un support amovible dans quel il glisse à frottement doux. Les diamètres d'échantillon utilisés rient de 0,9 à 1,4 mm.

Expérimentalement, la mesure de ε′ est la plus facile et la plus pré-se. On fait apparaître sur l'écran d'un oscillographe à 2 voies la urbe de résonance de la cavité et celle de l'ondemètre ; on mesure Δf ur diverses valeurs de l. Les Δf étant élevés (fig. 30), cette mesure ut se faire avec une bonne précision (l'ondemètre permet d'apprécier 2 MHz et Δf atteint en général 150 MHz). On trace ensuite $\Delta f = f(l)$ l'on en déduit $\frac{\Delta f}{l}$, c'est-à-dire la pente de la droite représentative.

La mesure de ε″ présente plus de difficultés. Tout d'abord, si ε″ est es élevé, cette mesure peut être impossible ; en effet, la longueur nimale qu'il faut introduire dans la cavité pour éliminer l'influence champ dépolarisant correspond à un volume de matériau suffisant ur abaisser tellement le facteur Q de la cavité qu'une mesure de lui-ci n'est plus possible. S'il n'est pas possible de diminuer le lume de l'échantillon par réduction de son diamètre, on peut alors érer sur des sphères, dans la même cavité, moyennant introduction un support en mousse de polystyrol.

La détermination de ε″ nécessite la mesure des variations du coeffi-ent de surtension Q de la cavité.

Si Q_1, coefficient de surtension de la cavité chargée, est voisin de Q_0, efficient de surtension à vide, la détermination de ΔQ est effectuée r la mesure du coefficient de transmission. Il faut alors disposer de ux détecteurs dont la réponse soit indépendante de la fréquence ns une bande de 150 MHz environ et dont l'un au moins soit quadra-ue.

Les essais que nous avons faits ont montré que la variation en fonc-n de la fréquence était très difficile à éliminer avec des détecteurs ristaux. Les montures à « thermistors » ou à « baretters » seraient rs intéressantes ; malheureusement elles ne sont pas assez sensibles ur les niveaux que nous utilisons en sortie de la cavité.

Un des détecteurs, celui qui est quadratique, sert à mesurer le niveau nergie à la sortie de la cavité ; l'autre est monté en dérivation à ntrée de la cavité pour maintenir constante la puissance incidente. Q_1 est beaucoup plus petit que Q_0, la mesure peut être faite directe-nt à l'oscillographe en mesurant l'écart de fréquence δf à mi-hauteur la courbe de résonance.

Cas des mesures en fonction de la température. — La variation rmique se fait, pour les températures inférieures à l'ambiante, en ngeant la cavité dans l'azote liquide et en laissant réchauffer. Pour températures comprises entre l'ambiante et + 100° C, on plonge la ité dans l'eau bouillante et on laisse refroidir. La température est surée par un « thermocoax » de 0,5 mm de diamètre qui pénètre

radialement dans la cavité jusqu'à quelques dixièmes de millimètres de l'échantillon. La manipulation se fait sous circulation d'azote gazeux en légère surpression.

A une température donnée, le calcul de ε' et de ε'' nécessite la connaissance des pentes des droites $\Delta f = f(l)$ et $\Delta\left(\frac{1}{Q}\right) = f(l)$, c'est-à-dire au minimum la connaissance de deux points de ces droites, pour deux longueurs différentes. Comme il est impossible de modifier la position de l'échantillon en cours de mesure, on effectue deux variations thermiques complètes pour deux valeurs différentes de l, 5 et 10 mm en général.

En ce qui concerne ε', la comparaison des deux courbes correspondantes $\Delta f = f(t)$ permet de déterminer cette quantité en fonction de t. La fréquence f_0 de la cavité vide, qui intervient dans le calcul, varie de 35 MHz quand la température passe de — 180° C à + 100° C. Cette fréquence étant de l'ordre de 9 300 MHz, sa variation en fonction de la température peut être négligée. Si l'on veut en tenir compte, on se sert de la courbe $f_0 = f(t)$ qui de toutes façons a été tracée.

La détermination de ε'' se fait de façon analogue, par comparaison de deux courbes tracées pour deux longueurs différentes. Quand Q est mesuré de façon absolue, c'est-à-dire, sur la courbe de résonance elle

Tableau IV

50 MnO, 50 ($Fe_2O_3 + Cr_2O_3$)				
P. 100 Cr_2O_3	5	10	15	20
ε'	12,1	13,7	10,4	9,6

51 MnO, 49 ($Fe_2O_3 + Cr_2O_3$)					
P. 100 Cr_2O_3	0	5	10	15	20
ε'	12	15,8	11,8	11,5	9

17 NiO, 50 ($Fe_2O_3 + Cr_2O_3$)					
P. 100 Cr_2O_3	0	5	10	15	20
ε'	12	11,7	9,5	9,3	6,7
ε''	1,5	0,05	0,01	0,01	0,005

ême, un calcul élémentaire montre qu'il est inutile de connaître la leur de Q_0. ε'' est déduit des courbes $\frac{1}{Q} = f(t)$.

Si par contre $\Delta\left(\frac{1}{Q}\right)$ est déterminé par la mesure du coefficient de ansmission, la valeur de Q_0 intervient dans le calcul. Cette valeur est ors déduite d'une courbe $Q_0 = f(t)$, tracée en mesurant soigneuse-ent Q_0 sur l'oscillographe. Les variations de Q_0 sont importantes à ès basse température ; par contre elles peuvent être négligées de -100° C à + 100° C.

Résultats — Nous avons déterminé ε' et ε'' sur un certain nombre échantillons remarquables par leurs propriétés gyromagnétiques. Des sultats typiques sont donnés dans le tableau IV et sur la figure 31. es résultats ont déjà été comparés aux propriétés gyromagnétiques, ous n'y reviendrons donc pas.

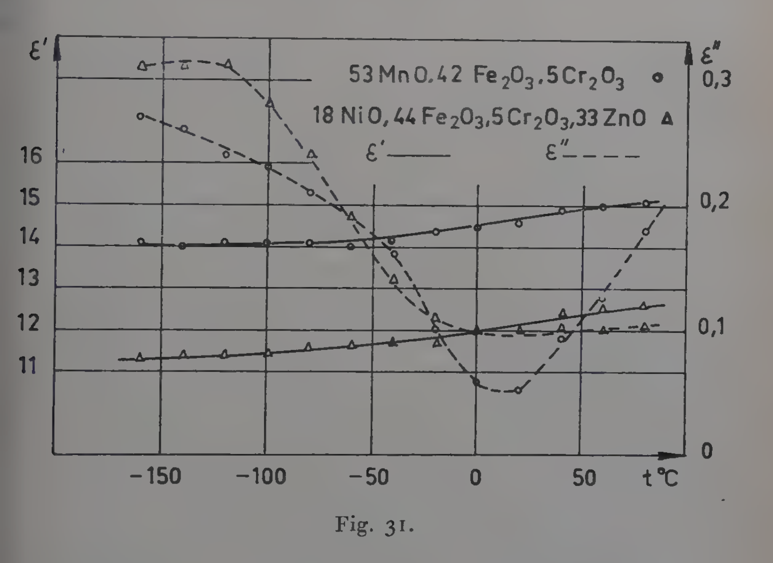


Fig. 31.

CONCLUSION

Après avoir développé deux séries de matériaux à très faibles pertes, téressants pour les applications pratiques, nous avons cherché à pliquer la diminution des pertes à champ faible observée. Un méca-sme a été mis en avant par certains auteurs ; la diminution des pertes rait due à l'augmentation du champ de résonance qui est prévue par formule de Kittel, dans le cas de cylindres allongés d'axe parallèle

au champ appliqué, quand l'aimantation M diminue. Nos résulta expérimentaux (diminution de H_r avec M) montrent que ce mécanisı n'est pas applicable.

La diminution de H_r est due sans aucun doute à des effets dime sionnels, imputables à la taille élevée de nos échantillons, qui masque complètement la variation due au terme $(N_x - N_z)M$ de la formule Kittel. Cette explication se vérifie qualitativement. Quant à la dimin tion des pertes, elle peut être attribuée à une variation de ε'' en foncti de la composition beaucoup plus importante que la variation de μ''.

Des mesures de θ et de α en fonction de la température nous o ensuite permis de déterminer les coefficients de température des mat riaux étudiés précédemment. Dans certains cas, les propriétés en eff Faraday sont très peu sensibles aux variations thermiques. D'aut part, la comparaison des variations $M = f(t)$, $H_r = f(t)$ et $\alpha = f(t)$ confirmé les conclusions de l'étude à température fixe et compositi variable, à savoir que la diminution des pertes n'était pas due à u augmentation du champ de résonance.

Si l'on considère maintenant les variations de θ et de M en foncti de la température ou de la composition, on remarque que ces variatio ne sont pas liées par une loi simple. En particulier, à températu variable, l'examen des courbes $\theta = f(t)$, $M = f(t)$ et $\varepsilon' = f(t)$ mont que la théorie de l'onde plane ou la théorie de l'onde guidée ne sont p applicables, même qualitativement, à nos échantillons. Une des raiso de ce désaccord pourrait être recherchée dans l'influence des phénom nes parasites dus à la taille importante des échantillons étudiés.

Enfin l'étude de la mesure de g et de ε', outre son intérêt pour comparaison entre la théorie et l'expérience, nous a permis de précis l'influence des paramètres expérimentaux sur les valeurs mesurées. l plus, pour les mesures sur des monocristaux, nous proposons u méthode d'orientation cristalline par résonance magnétique.

BIBLIOGRAPHIE

(1) E. Albers-Schoenberg. — *J. Appl. Phys.*, 1954, **25**, 152.
(2) R. Aléonard et J.-C. Barbier. — *J. Phys. Rad.*, 1959, **20**, 378.
(3) R. E. Alley Jr. — *Bell Syst. Techn. J.*, 1953, **32**, 1155.
(4) J. O. Artman. — *J. Appl. Phys.*, 1957, **28**, 92.
(5) H. G. Belgers et D. Polder. — *Nature*, Londres, 1950, **165**, 800.
(6) J. Benoit. — *Onde Électr.*, 1956, **36**, 499.
(7) A.-J. Berteaud. — *Thèse d'Ingénieur-Docteur Paris*, 1960.
(8) P. J. B. Clarricoats. — *Proc. Inst. Electr. Eng.*, part B, 19 **106**, 335.
(9) R. Derry et M. S. Wills. — *Proc. Inst. Electr. Eng.*, part B, 19 **104**, 324.

P. S. Epstein. — *Rev. Mod. Phys.*, 1956, **28**, 3.
J. F. Dillon Jr. — *Bull. Am. Phys. Soc.*, 1957, **2**, 238.
J. F. Dillon Jr. — *Bull. Am. Phys. Soc.*, 1956, **1**, 125.
J. F. Dillon Jr., S. Geschwind et V. Jaccarino. — *Phys. Rev.*, 1955, **100**, 750.
J. F. Dillon Jr. — *Phys. Rev.*, 1957, **105**, 759.
B. Dreyfus. — *C. R. Acad. Sci.*, 1955, **241**, 552.
B. J. Duncan et L. S. Swern. — *J. Appl. Phys.*, 1956, **27**, 209.
C. Guillaud, R. Vautier et V. Cagan. — Brevet français PV 758 482, n° définitif 1 191 655.
C. Guillaud. — *J. Phys. Rad.*, 1951, **12**, 239.
W. Haken, C. von Haza-Radlitz. — *Arch. elektr. Übertrag.*, 1959, **13**, 157.
D. W. Healy Jr. et R. A. Johnson. — *Phys. Rev.*, 1956, **104**, 634.
C. L. Hogan. — *Bell Syst. Techn. J.*, 1952, **31**, 1.
V. A. Kiseleva et E. I. Kondorskij. — *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 1958, **119**, 926.
C. Kittel. — *Phys. Rev.*, 1947, **71**, 270.
C. Kittel. — *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 155.
H. König. — *Optik*, 1948, **3**, 101.
L. Landau et E. Lifshitz. — *Physik Zeitschr. Sowjetunion*, 1935, **8**, 153.
R. C. Le Craw, E. G. Spencer et C. S. Porter. — *Phys. Rev.*, 1958, **110**, 1311.
F. Mayer. — *Ann. Télécom.*, 1957, **12**, 279, 305, 334.
F. Mayer. — *J. Phys. Rad.*, 1956, **17**, 23 S.
J. L. Melchor et P. H. Vartanian. — *I. R. E. Trans. Microwave Theory techn.*, 1959, **7**, 15.
P. A. Miles. — *Nature*, Londres, 1954, **174**, 177.
L. Neel. — *Annales de Physique*, 1948, **3**, 137.
T. Okamura, T. Fujimura et M. Date. — *Phys. Rev.*, 1952, **85**, 1041.
J. Paulevé. — *Ann. Télécomm.*, 1958, **13**, 311; 1959, **14**, 2.
R. Pauthenet. — *Thèse Grenoble*, 1957.
D. Polder. — *Phil. Mag.*, 1949, **40**, 99.
P. M. Prache. — *Noyaux et coquilles magnétiques.* Dunod, Paris, 1952.
G. T. Rado, R. W. Wright et W. H. Emerson. — *Phys. Rev.*, 1950, **80**, 273.
J. H. Rowen. — *Bell Syst. Techn. J.*, 1953, **32**, 1333.
J. Snieder. — *Appl. Sci. Res.*, 1958, B **7**, 185.
E. G. Spencer, R. C. Le Craw et F. Reggia. — *Proc. I. R. E.*, 1955, **43**, 790.
H. Suhl et L. R. Walker. — *Bell. Syst. Techn. J.*, 1954, **33**, 579; 939; 1133.
A. A. Th. M. Van Trier. — *Appl. Sci. Res.*, 1953, B **3**, 305.
L. G. Van Uitert, J. P. Schaefer et C. L. Hogan. — *J. Appl. Phys.*, 1954, **25**, 925.
R. A. Waldron. — *J. Brit. Inst. Radio Eng.*, 1958, **18**, 597; 1959, **19**, 347.
R. A. Waldron. — *Brit. J. Appl. Phys.*, 1958, **9**, 439.
L. R. Walker. — *Phys. Rev.*, 1957, **105**, 390.

(48) L. R. WALKER. — *J. Appl. Phys.*, 1958, **29**, 318.
(49) R. K. WANGNESS. — *Phys. Rev.*, 1953, **91**, 1085.
(50) R. K. WANGNESS. — *Phys. Rev.*, 1954, **95**, 339.
(51) R. L. WHITE, I. H. SOLT et J. E. MERCEREAU. — *Bull. Am. Phys. Soc.*, Sér. II, 1956, **1**, 12.
(52) W. A. YAGER, F. R. MERITT et C. GUILLAUD. — *Phys. Rev.*, 19[illegible], **81**, 477.

Imprimé avec les *Annales de Physique*. *Le Gérant* : G. MASSON

DÉPÔT LÉGAL : 1960, 3e TRIMESTRE, Nº D'ORDRE 3380. MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PAR[IS]
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, Nº 4151. — 9-196[0]

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES ET THERMOÉLECTRIQUES DES LAMES MINCES DE COBALT [1]

Par France SAVORNIN

INTRODUCTION

Le présent travail, qui concerne les propriétés électriques et thermo-
ctriques de lames minces de cobalt liées à leur structure, avait initia-
nent pour objet l'étude des seules propriétés thermoélectriques de
nes métalliques minces, mesurées dans le vide même où elles ont été
éparées. Ces propriétés, peu étudiées avant que j'entreprenne mes
cherches, n'avaient en tout cas été déterminées que dans l'air à la
ession normale, ou dans le vide mais après manipulation à
ir (24) (25) (26).

J'avais d'abord examiné des lames minces d'aluminium (53) (54)
ns l'air, puis sous vide (48). Mais ce métal est très oxydable, ce qui
nd difficile l'interprétation des résultats.

J'ai ensuite étudié le cobalt (49 à 52) dont les lames minces n'avaient
t l'objet que de quelques recherches concernant la résistivité (12), et
nt j'ai pu obtenir des échantillons très purs, à l'état pulvérulent.

L'étude des propriétés thermoélectriques de quelques lames de cobalt
montré que les résultats étaient peu cohérents tant que les lames
vaient pas terminé leur évolution. Cette évolution est spontanée,
is relativement lente, pour les lames préparées par vaporisation
rmique sur un support en verre maintenu à la température ambiante ;
recuit des lames hâte cette évolution. Enfin j'ai vaporisé le cobalt sur
supports préalablement chauffés, ce qui a aussi pour effet de hâter
volution.

[1]) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université d'Alger
r obtenir le grade de Docteur ès Sciences Physiques et soutenue le
juin 1960 devant la Comission d'examen.

Une étude effectuée au diffractographe et au microscope électroni-ques m'a permis de faire des rapprochements entre les variations structure et l'évolution des lames.

Pour contrôler cette évolution, j'ai été amenée à mesurer systéma-quement la résistance électrique des lames de cobalt, suivant les condi-tions de leur préparation. Les résultats qui figurent dans les chapitr suivants se rapportent à des lames étudiées pour ce qui concerne le résistance et leurs propriétés thermoélectriques.

D'autres auteurs (1) (2) (6) (7) (8) (9) (42) (43) ont publié récemme des résultats expérimentaux concernant les propriétés thermoélectri-ques de lames minces métalliques.

Par contre, les travaux théoriques sur la question sont extrêmeme peu nombreux (31) : seuls à ma connaissance, Justi, Kohler Lautz (27) (28) ont donné en 1951 une théorie de la force électromotri thermoélectrique absolue des métaux en lames minces et en fils tr fins.

C'est à cette théorie que je comparerai mes résultats expérimentau

CHAPITRE PREMIER

A. — Principe des mesures et matériel utilisé.

Principe des mesures. — Lorsqu'un circuit métallique constitué p des fils de deux métaux différents M et M′ a ses « soudures » C et portées à des températures différentes T_C et T_F ($T_C > T_F$), il appara dans ce circuit une force électr motrice. C'est l'effet Seebeck, q est dû conjointement à l'eff Thomson et à l'effet Peltier. Si l'o sectionne l'un des deux fils, maintenant les extrémités obtenu A et B à la même température (fig. 1), on peut mesurer en circu ouvert une force électromotrice E appelée *force électromotrice ther-moélectrique* [1] du « couple thermoélectrique » formé par le deu métaux.

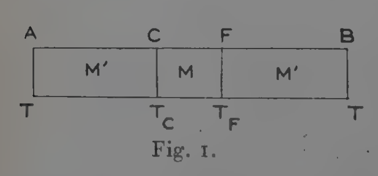


Fig. 1.

On peut étudier en fonction des températures T_C et T_F la variatio de la f. é. m. t. d'un couple formé par deux conducteurs déterminés, réciproquement un couple thermoélectrique préalablement étalonn permettra des mesures de température.

[1] Dans la suite du travail, nous l'appellerons f. é. m. t.

Par définition, on dira que la f. é. m. t. de M par rapport à M′ est sitive si le courant va de la soudure chaude C vers la soudure froide F travers M. Nous l'écrirons : $E_{M/M'}$.

Matériel utilisé. — Appareils de mesures. — Dans ce travail, le nducteur M est une lame mince de cobalt, le conducteur M′ est un fil argent.

Entre les points A et B on mesure la f. é. m. t du couple Ag-lame ince de Co, à l'aide d'une méthode potentiométrique sans débit. De us, chacun des deux fils d'Ag est soudé en C et F à un fil de nstantan, ce qui crée deux nouveaux couples thermoélectriques permettant de mesurer les températures des points C et F. Ces deux points uent pour les couples de esure Ag-constantan le le de soudure chaude, les udures froides C′ et F′ de s couples étant plongées ns un vase Dewar contenant de la glace fondante ° C) ou de l'eau à une temrature bien déterminée.

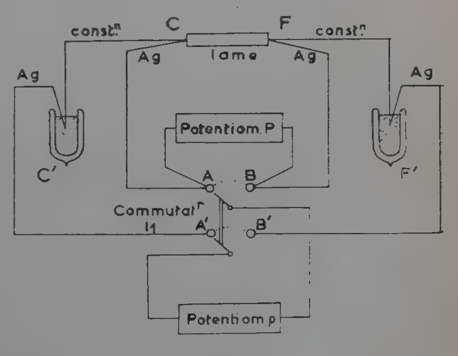


Fig. 2.

L'ensemble est représenté hématiquement par la figure 2.

Un commutateur I_1 peret d'envoyer alternativeent dans le potentiomè p la f. é. m. t. produite r les couples Ag-constantan aux points C (contacts mis sur A et A′) F (contacts mis sur B et B′). Le potentiomètre P mesure entre A et B f. é. m. t. du couple Ag-lame mince de Co. Un autre commutateur I_2 rmet de relier suivant nécessité les points A et B :

— soit au potentiomètre P,

— soit à un pont R de mesure de résistances, afin de détermine la sistance de la lame mince entre les points C et F.

Les résistances sont mesurées lors de la fabrication de la lame par ohmmètre électronique. Pendant les études systématiques de variaon de résistance, cette dernière est mesurée à l'aide d'un pont de heatstone Chauvin et Arnoux, équipé d'un galvanomètre très sensible rmettant de n'utiliser que des courants très faibles.

Description de l'évaporateur. — Les lames minces sont étudiées dans le de même où elles sont préparées. Il faut en moyenne une semaine ur effectuer toutes les opérations nécessitées par l'étude systématique

et complète d'une lame. J'ai étudié une centaine de lames dont l
épaisseurs variaient de 30 à 700 Å.

Le support est constitué par une lame de verre L d'environ 12 × 2 cm d'épaisseur 1 mm, placée dans un plan horizontal entre deux glissièr parallèles, à l'intérieur d'une cloche à vide.

Le vide est obtenu par un ensemble de deux pompes (une pompe palette et une pompe à huile) dans une cloche cylindrique en verre 30 cm de diamètre et de 30 cm de hauteur.

Cette cloche repose sur un socle cylindrique dans lequel sont perc plusieurs passages étanches permettant des opérations électriques (pa sage de courant) ou mécaniques (déplacement par translation ou rot tion de pièces dans le vide). Elle est couverte par une platine métall que percée de trous présentant les mêmes possibilités que ceux du socl Sur ce couvercle une ouverture communique avec une jauge à ionis tion qui permet de mesurer la valeur du vide au cours des opération Le montage permettant d'effectuer toutes les manipulations et tout les mesures est fixé sous la platine supérieure.

Les photos des figures 3 et 4 représentent l'ensemble de l'évapor teur et des appareils de mesure, ainsi qu'une vue plus détaillée de partie intérieure de la cloche.

Comme on l'a vu, il faut que les deux soudures C et F ne soient p à la même température. Dans ce but, on a disposé à l'intérieur de cloche une résistance chauffante R constituée par un enroulement nichrome sur une lame de mica, le courant alternatif passant dans cet résistance provient d'une alimentation extérieure à la cloche La su face de l'enroulement est légèrement plus grande que celle de la lam de verre L ; R est situé à quelques millimètres au-dessus des glisssièr de L. L'ensemble R et L est entouré d'une enceinte métallique perme tant d'homogénéiser la température à l'intérieur de ce genre de fou R présente une prise intermédiaire, ce qui permet par un jeu de contac d'envoyer le courant de chauffage dans la totalité ou l'une ou l'aut partie de l'enroulement.

L'évaporation s'effectue depuis le bas de la cloche. C'est donc partie inférieure de la lame de verre qui recevra la lame mince cobalt.

Dans le fond de la cloche sont disposés les creusets qui assure l'évaporation. Ils sont au nombre de quatre. Ce sont des cônes en fil tungstène, placés entre deux piliers de laiton qui servent à amener courant.

Sous la lame de verre se trouve un cache en laiton découpé perme tant de donner à toutes les lames minces une forme identique.

Un cache en verre, ayant la forme d'un secteur circulaire, manœuv de l'extérieur par un passage étanche rotatif permet de couvrir ou découvrir à volonté les creusets en service. Le centre du cercle cons tuant le secteur est sur l'axe de rotation.

Planche I

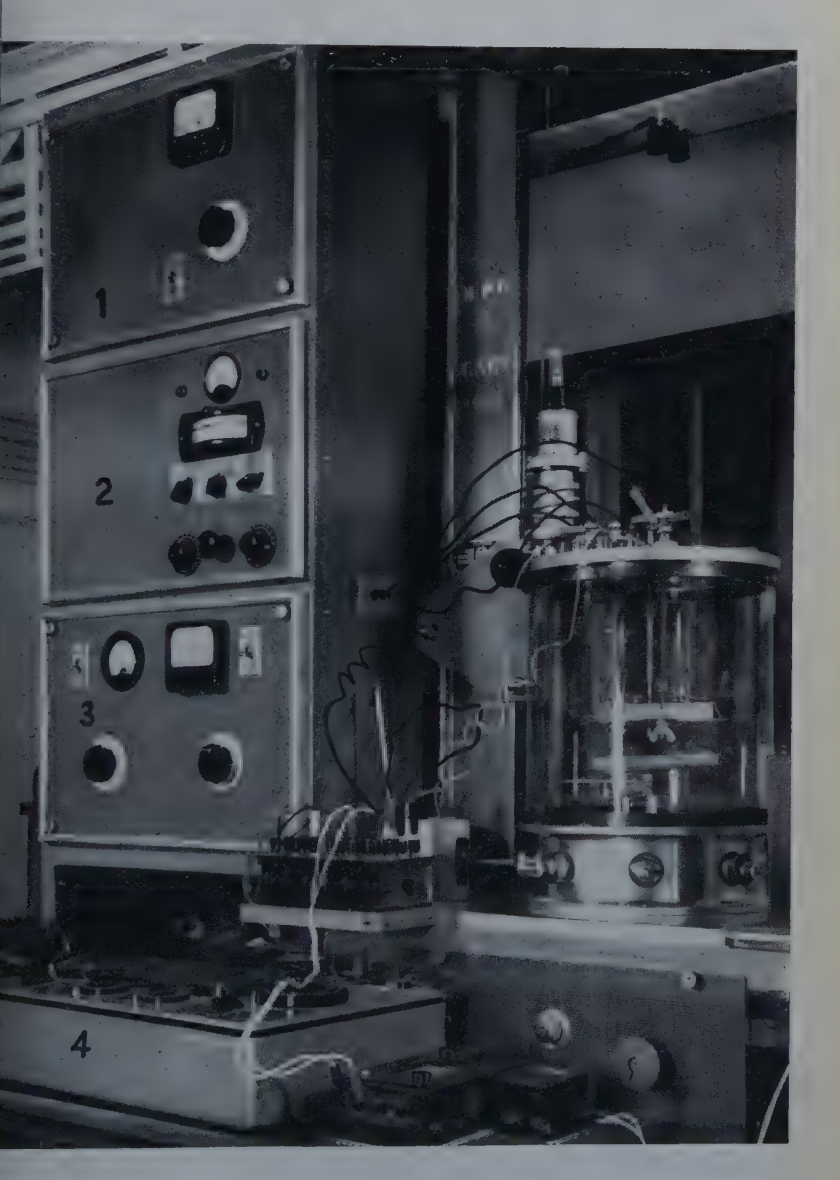


Fig. 3.

1. Alimentation du chauffage du four.
2. Alimentation de jauge.
3. Alimentations de chauffage des creusets.
4. Potentiomètre de mesure.

Masson et Cie, Éditeurs

PLANCHE II

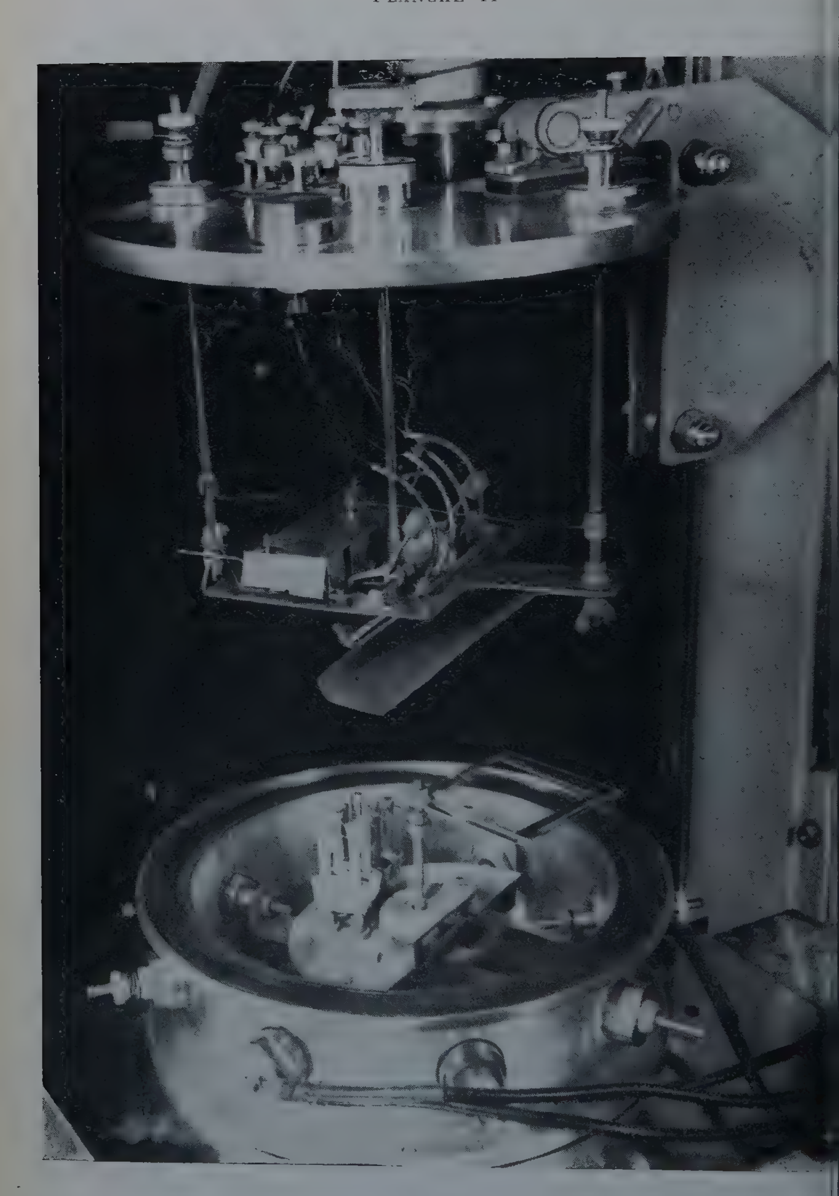


Fig. 4.

MASSON et Cie, ÉDITEURS

L'amenée du courant de chauffage des creusets est effectuée par cinq es sorties du socle de la cloche, une sortie étant commune aux quatre reusets. On dispose, à l'extérieur, de deux alimentations électriques ariables permettant de chauffer les creusets séparément ou simultanément. Ces alimentations peuvent fournir 50 A sous 12 V alternatifs.

Les contacts C et F de la lame mince avec les couples de mesure g-constantan sont obtenus de la façon suivante (47) : un système 'entraînement pignon-vis sans fin manœuvré depuis l'extérieur à traers l'orifice central de la platine supérieure, permet de faire basculer multanément dans la cloche les deux contacts Ag-constantan des souures C et F, et de les amener depuis le bas sur la lame mince après formation (fig. 5). Le contact s'effectue par pression au moyen de essorts. En tournant plus ou moins l'axe du passage rotatif, on peut

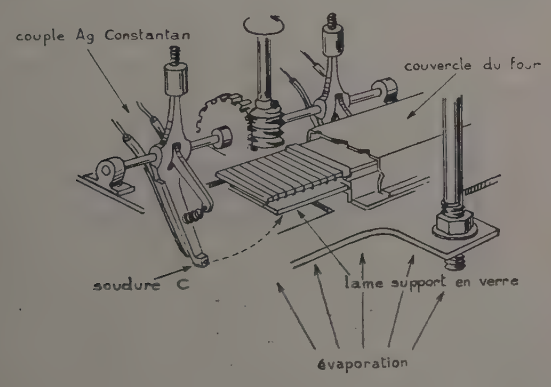


Fig. 5.

ndre le serrage plus ou moins fort. La lecture de la résistance élecque de la lame entre C et F, à l'aide du pont de mesure R, permet déterminer le moment à partir duquel les contacts C et F existent, de doser le serrage pour ne pas abîmer la couche mince.

Les deux couples de mesure sont constitués par des fils d'Ag et de nstantan. Ils présentent tous deux la même f. é. m. t. pour des mpératures C et F respectivement identiques. Ils ont été étalonnés au éalable entre 20° et 400° C.

Les deux couples de mesure arrivent dans la cloche à travers des rles de verre enchâssées dans la platine supérieure, ce qui permet de pas interrompre le circuit métallique et par là-même de ne donner issance à aucune f. é. m. t. parasite.

Le contact Ag-constantan est constitué par une brasure très fine issant les deux métaux et dépassant légèrement d'une pièce isolante traînée par le système pignon-vis sans fin.

Les deux fils d'Ag de ces contacts permettent de mesurer (comme
a été dit plus haut) la f. é. m. t. ou la résistance du circuit Ag massi
lame mince de Co. Mais on ne peut les utiliser que s'ils touchent
lame, donc uniquement en dehors de la période de fabrication de
couche mince. En effet, si les contacts C et F restaient en place, i
feraient écran à la projection sur la lame.

Préparation des lames de verre. — Avant de mettre le support de ver
dans ses glissières, on a muni ses extrémités d'un dépôt épais d'A
couvrant 1 cm de long et constituant deux électrodes, sur lesquelles o
fixe par serrage un contact relié à un fil de cuivre. Les pièces de conta
sont en laiton. On place entre l'électrode d'Ag et la vis une feuille
clinquant très fine qui permet un meilleur contact sans détériorer l'éle
trode. De chaque pièce de laiton part un fil de cuivre enrobé d'un tu
de verre (pour éviter les contacts possibles avec le bâti du four) : c

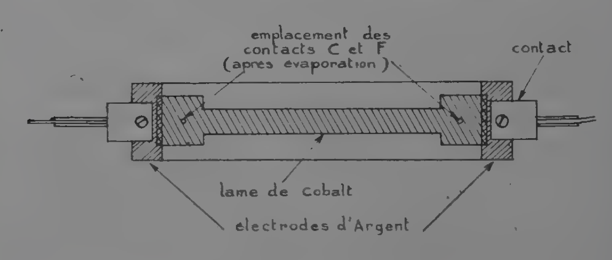


Fig. 6.

deux fils de cuivre sortent de la cloche par l'intermédiaire de perl
de verre et rejoignent l'appareil de mesure de résistances. Ce monta
préliminaire permet de suivre, à l'aide d'un ohmmètre électronique
résistance de la lame mince de Co au cours de sa formation. En effet,
lame évaporée a la forme représentée par la figure 6, et recouvre s
une faible surface l'électrode d'Ag ; de sorte que la résistance mesur
entre les deux fils de cuivre est très peu différente de celle qui existe
par la suite entre les points C et F.

Avant de subir la première évaporation qui donne naissance aux de
électrodes des extrémités, les lames sont soigneusement nettoyées
l'acide puis au détergent ; soigneusement rincées à l'eau courante, p
à l'eau distillée, essorées, séchées dans un courant d'air chaud, et p
cées sur champ dans un support en verre à l'intérieur d'un dessiccate

Détermination de l'épaisseur « apparente » D de la couche mince. — Il
impossible de définir l'épaisseur d'une lame mince métallique, celle
n'étant pas formée d'un empilement de couches homogènes, contin
et complètes. On détermine une épaisseur *apparente* ou *massique*

esant le dépôt de métal et en attribuant à ce dernier la masse volumiue relative au métal massif. Cette épaisseur ne peut être qu'un moyen ommode de repérage.

Pour déterminer la masse de métal déposé, la méthode consistant à eser le dépôt à l'aide d'une microbalance m'a donné de très mauvais résulats. En effet les différentes manipulations subies par la lame de verre ntre la pesée initiale et la pesée finale, et en particulier le chauffage upporté parfois pendant plusieurs heures, modifient de façon très imporante la quantité d'humidité déposée sur la lame de verre. Il est arrivé ue certaines lames très fines aient, après dépôt de cobalt, un poids nférieur à celui qu'elles avaient auparavant. Une autre méthode, onsistant à effectuer un dosage colorimétrique par spectrophotomérie, méthode qui fournit la masse de métal recouvrant une surface onnue, m'a donné des résultats beaucoup plus cohérents.

Les lames étant sensiblement neutres, un montage optique utilisant n lumière blanche une cellule photoélectrique débitant dans un galvaomètre de sensibilité 1.10^{-9} A/mm m'a permis de construire une ourbe d'étalonnage de la déviation en fonction de l'épaisseur des lames. Cette courbe est valable pour des épaisseurs allant de la transparence omplète à l'opacité des couches (420 Å). Par comparaison avec les ésultats donnés par un coin photométrique étalonné, j'en ai déduit la ourbe de la densité optique des lames en fonction de leur épaisseur, ont l'allure est tout à fait classique (45).

Les épaisseurs de certaines lames déterminées par pesée à la microalance semblaient identiques, leurs propriétés électriques étaient ourtant différentes ; la colorimétrie conduisait aussi à des épaisseurs ifférentes. Pour toutes ces lames la courbe d'étalonnage confirmait les paisseurs déduites des résultats donnés par la spectrophotométrie. 'outes les épaisseurs données dans la suite de ce travail ont donc été btenues sur la courbe de déviation du galvanomètre en fonction de 'épaisseur des lames, courbe elle-même déduite de la méthode colorinétrique.

Pour vérifier que des lames préparées dans des conditions différentes nais présentant la même densité optique ont la même épaisseur, je les i étudiées par la méthode colorimétrique : celle-ci conduisait à des paisseurs en général concordantes, l'écart maximal étant de 10 p. 100.

B. — Description d'une mesure.

Nous allons décrire successivement les opérations subies par une ame, ainsi que les résultats numériques obtenus.

Mise en place. — Après avoir nettoyé la lame comme il est dit plus aut, on la place dans un montage permettant de projeter sur elle les eux électrodes d'Ag des extrémités. Ces électrodes ont une épaisseur

de l'ordre de 500 mμ. On y fixe alors les contacts des deux extrémités et on place l'ensemble dans les glissières situées sous le four. C[illegible] referme les côtés du couvercle entourant la résistance, et la lame [illegible] trouve ainsi au milieu d'une boîte dont la partie supérieure chauffe et dont le fond est découpé pour permettre au métal vaporisé de passe[illegible] et de se déposer sur le verre.

On a, au préalable, installé les quatre creusets dans lesquels on di[illegible] pose le cobalt à évaporer. Ce dernier se présente sous forme de poudr[illegible] très fine; aussi avant de le mettre dans les creusets, l'a-t-on mélang[illegible] avec de l'alcool absolu pour former une pâte compacte, dont on prélèv[illegible] l'équivalent d'une goutte à l'aide d'une boucle en fil de tungstène. C'e[illegible] cette pâte que l'on dépose à l'intérieur des creusets.

Fabrication de la lame. — Tout étant en place, on referme la cloche [illegible] on y fait le vide. Quand celui-ci est de l'ordre de 10^{-5} mm de mercur[illegible] on commence à chauffer toute la lame de verre à une températur[illegible] déterminée, pendant un temps variant de quelques minutes à plu[illegible] d'une heure. La température de ce recuit était variable selon le cas de lames étudiées, mais ne dépassait jamais 300° C. Ce chauffage prél[illegible]minaire permet le dégazage de la lame support en verre. Puis on stab[illegible]lise la température à la valeur que l'on désire donner au support pen[illegible]dant la fabrication de la lame mince. Simultanément les creuse[illegible] recouverts du cache sont chauffés sous une intensité de 10 A enviro[illegible] pour dégazer; on arrête le chauffage quand la jauge indique le retou[illegible] au bon vide.

La température est mesurée par les couples Ag-constantan des sou[illegible]dures C et F que l'on a amenées au contact de la lame de verre. E[illegible] général la différence de température entre les deux points mesurés es[illegible] au plus, de quelques degrés Celsius.

Une fois stabilisée la température du support, on vérifie à nouveau l[illegible] qualité du vide et on commence l'évaporation, en maintenant constant cette température au cours des opérations suivantes.

Au préalable, on a pris la précaution d'éloigner les contacts C et [illegible] pour qu'ils ne fassent pas écran sur la lame au cours de la projection et de brancher l'ohmmètre électronique sur les fils partant des éle[illegible]trodes d'Ag.

Quand la projection de cobalt commence, on retire le cache et on sui[illegible] au fur et à mesure de la formation de la lame mince, sa résistance éle[illegible]trique. Quand elle atteint la valeur correspondant à l'épaisseur désiré[illegible] on coupe l'alimentation des creusets et on ramène les contacts C et [illegible] sur la lame.

Étude de la résistance en fonction du temps et de la température. — 1) *Lames évaporées sur support chaud.* — On mesure immédiat[illegible]ment, au pont de Wheatstone, la résistance de la pellicule de coba[illegible]

ntre les points C et F et on suit cette résistance en fonction du temps usqu'à ce qu'elle semble stabilisée, ce qui nécessite de quelques minutes plusieurs heures selon les lames.

Le tableau I donne quelques valeurs numériques parmi les résultats btenus pour deux lames d'épaisseurs différentes.

TABLEAU I

Lame n° 140 (épaisseur = 40 mμ)
dégazée à 190° pendant 30 minutes,
évaporée sur support à 190° en 17 minutes.

Temps en minutes après formation	2	15	40	80
Résistance R en ohms	133	129,5	128	127

Lame n° 128 (épaisseur = 7 mμ)
dégazée à 176° pendant 20 minutes,
évaporée sur support à 176° en 15 secondes.

Temps en minutes après formation	1,5	6	17	35	81	125	145
Résistance R en ohms	5 100	4 600	4 400	4 290	4 150	4 067	4 040

Quand la résistance semble stabilisée, on abaisse progressivement la mpérature de la lame jusqu'à la température ambiante, et on contie à mesurer la résistance de la couche mince en fonction de sa temrature. On effectue ensuite un second cycle de chauffage et de refroissement de toute la lame en notant les valeurs de la résistance.

Ainsi, pour les lames décrites au tableau I on a obtenu les résultats i figurent dans le tableau II.

Une fois la lame revenue à la température ambiante, on commence s mesures de force électromotrice thermoélectrique.

2) *Lames évaporées sur support à la température ambiante.* — ur les lames évaporées sur support à la température ambiante, on fectue le dégazage, puis on arrête le chauffage du four et on ramène lame à la température de 20° C environ. On évapore le cobalt, et on it la résistance de la lame en cours de formation comme dans le cas écédent. On arrête l'évaporation et on mesure la résistance entre C

Tableau II

Lame n° 128.

T° C.	176	156	142	120	87	17,5
R (ohms) . . .	4 040	3 900	3 840	3 640	3 450	3 110

Lame n° 140.

T° C	190	155	121	88	21,5
R (ohms).	127	110	96	90	68

et F, résistance que l'on suit pendant plusieurs heures, au cours d l'évolution spontanée de la lame maintenue à la température ambiante

On étudie ensuite la variation de la résistance au cours des variation de température de la lame de la manière suivante : on chauffe trè progressivement jusqu'à une première température T_1, puis on ramèn à la température ambiante T_0, on chauffe de nouveau jusqu'à T_2 ($T_2 > T_1$) on ramène à T_0, et ainsi de suite en effectuant plusieurs paliers jusqu' la température maximale T_M supportée par la lame étudiée. On revien ensuite à T_0 et refait une opération de $T_0T_MT_0$ sans palier. Ensuite o effectue les mesures de force électromotrice thermoélectrique.

Le tableau III donne un aperçu des résultats obtenus pour l'une de lames (n° 119) évaporée sur support à la température ambiante.

La construction des courbes donnant la résistance R en fonction d la température T permet de déterminer le coefficient de température de la résistance, donné à la température θ par $\frac{1}{R_\theta}\frac{\partial R}{\partial T}$, en mesurant l pente de la tangente à la courbe au point de coordonnées θ et R_θ. L'étud de ce coefficient sera décrite plus loin.

Étude de la force électromotrice thermoélectrique. — Pour toutes le lames, on opère de manière identique. On dispose l'alimentation d chauffage sur la totalité de la résistance, et on élève très progressive ment la température de la soudure chaude.

A l'aide du potentiomètre *p* et de l'interrupteur I_1 (fig. 2) on déte mine les f. é. m. t. des couples Ag-constantan aux points C et F, ce qu donne les températures T_C et T_F. Ces mesures sont faites quand les tem pératures sont stabilisées ; on détermine simultanément, grâce à P, l

TABLEAU III

Lame n° 119 (épaisseur 8,5 mμ)

égazée pendant 1 heure à 180°, évaporée sur support à la température ambiante, soit 18°5, en 6 minutes (Après l'évaporation, le support était passé à 22°).

Temps en minutes après formation	Résistance en ohms
0,5	50 500
2,5	49 000
6	48 000
16	47 100
37	46 300
60	45 900
120	45 150
18 heures	44 300

1er chauffage		2e chauffage		3e chauffage	
T° C	R (ohms)	T° C	R (ohms)	T° C	R (ohms)
18,5	44 300	18,5	2 190	18,5	660
24	42 000	92	1 860	53	780
42	24 000	100	1 800	150	950
59	10 000	115	1 600	200	1 065
84	2 900	150	1 160	230	1 150
100	1 820	200	1 070	255	1 260
1er refroidissement		2e refroidissement		3e refroidissement	
18,5	2 190	140	1 000	23	730
		37	690		
		18,5	660		

é. m. t. du couple Ag-lame mince. L'Ag présente par rapport à la me mince de Co une f. é. m. t. positive.

La température maximale atteinte par la soudure chaude est comise entre 200° et 300° C selon les lames (au-dessus de 300° C, le verre ramollit et les mesures ne présentent plus d'intérêt). On arrête le auffage, on attend que les conditions initiales de température soient nouveau réalisées, et on recommence une ou plusieurs fois ce cycle mesures.

On remarque, au fur et à mesure de l'échauffement de la soudure aude, un léger échauffement parallèle de la soudure froide par con-

duction et par rayonnement. Cet échauffement est d'autant plus gran
que T_C est plus élevé.

J'ai étudié la f. é. m. t. $E_0^{T_C}$ du couple Ag-lame mince de Co en fon
tion de la température de la soudure chaude, la soudure froide éta
supposée à 0° C. Les mesures donnent $E_{T_F}^{T_C}$. Il faut alors faire une « co
rection de soudure froide », c'est-à-dire déterminer la f. é. m. t. E
donnée par le couple Ag-lame mince entre 0° et T_F. On a ensuite :

$$E_0^{T_C} = E_{T_F}^{T_C} + E_0^{T_F}.$$

Établissement de la correction de soudure froide. — On commence pa
échauffer le point C de la lame très lentement et l'on fait plusieu
pointés de T_C, T_F et $E_{T_F}^{T_C}$ pour T_C passant de la température ambian
à 50° C. Le tableau IV donne les valeurs de la correction de soudu
froide pour une lame déterminée.

TABLEAU IV

Lame n° 126 (épaisseur 8 mμ),
évaporée sur support à 170° en 2 minutes.

Soudure chaude		Soudure froide		F. é. m. t. Ag-lame mince en μV		
f. é. m. en mV	T_C en °C	f. é. m. en mV	T_F en °C	lue	correction	totale
0.04	17.5	0.04	17.5	0	270	270
0.47	29	0.04	17.5	210	270	480
0.77	37	0,06	18.0	325	280	605
1,00	43	0.10	19.0	400	295	695
1.18	47.5	0.14	20.3	415	325	740

Températures des soudures froides des couples Ag-constantan : 16°6, ce qui corres
pond à 0,1 mV, qu'il faut ajouter aux millivolts lus pour obtenir T_C et T_F.

Pour obtenir les deux dernières colonnes du tableau, on opère comm
suit : on admet que dans l'intervalle 0° — 50°, la f. é. m. t. est propo
tionnelle à la température. Si la température de la soudure froide n
variait pas, il suffirait de construire sur un graphique tous les poin
donnant la f. é. m. t. lue du couple Ag-lame mince en fonction de T

is de les joindre par une droite et d'extrapoler jusqu'à $T = 0^o$; on tiendrait la correction $E_0^{T_F}$ à ajouter à la f. é. m. t. mesurée $E_{T_F}^{T_C}$.

En réalité, T_F varie très légèrement et on est obligé d'opérer de la çon suivante : on porte sur un graphique les deux premiers points :

$$\begin{cases} T_C = 17^o5 \\ \text{f. é. m. t.} = 0 \end{cases} \qquad \begin{cases} T_C = 29^o \\ \text{f. é. m. t.} = 210\ \mu V \end{cases}$$

Ces deux points déterminent une portion de droite, qui permet de e le nombre de microvolts donnés lorsque les soudures F et C sont à :

17^o5 et 18° soit $10\ \mu V$
17^o5 et 19° soit $25\ \mu V$
17^o5 et 20^o3 soit $55\ \mu V$.

On construit alors les points correspondant aux températures suintes de T_C données par le tableau et corrigées pour ramener T_F 17^o5 :

$$\begin{cases} T_C = 37^o \\ \text{f. é. m. t.} = 325 + 10\ \mu V \end{cases} \qquad \begin{cases} T_C = 43^o \\ \text{f. é. m. t.} = 400 + 25\ \mu V \end{cases}$$

$$\begin{cases} T_C = 47^o5 \\ \text{f. é. m. t.} = 415 + 55\ \mu V \end{cases}$$

On joint par une droite les cinq points obtenus, son prolongement à $= 0^o$ C donne $E_0^{T_F} = 270\ \mu V$, é. m. t. entre 0° et 17^o5. tte droite permettra de déminer toutes les corrections de soudure froide nécesires au cours de la suite des esures.

L'ensemble des opérations crites est renouvelé chaque s que l'on effectue un cycle mesures de f. é. m. t. Au urs des chauffages succes-s d'une même lame, les leurs obtenues pour la corction de soudure froide nt concordantes.

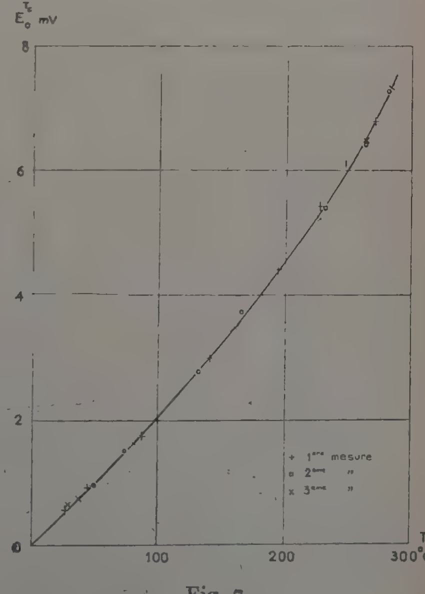
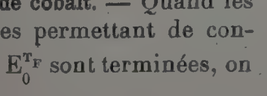


Fig. 7.


Mesure de la f. é. m. t. des nes de cobalt. — Quand les esures permettant de conître $E_0^{T_F}$ sont terminées, on

continue à élever très progressivement la température T_C et on no
T_F, T_C, et $E_{T_F}^{T_C}$.

Les valeurs numériques sont reportées sur des courbes $E_0^{T_C} = F(T$
La figure 7 représente ainsi les valeurs obtenues pour la lame n° 1
(épaisseur apparente 19 mμ, évaporée en 5 minutes sur support à 180° (
Les croix à branches parallèles aux axes représentent les résultats de
première mesure, les cercles ceux de la deuxième, et les autres cro
ceux de la troisième.

Ces courbes permettent de déterminer le pouvoir thermoélectrique
du couple Ag-lame mince, égal à $\frac{dE}{dT}$. Pour une température détermin
φ est représenté par la pente de la courbe au point correspondant.

On remarque que, d'une façon générale φ varie avec la températu
et qu'à température équivalente, φ n'est pas le même pour toutes l
lames.

La variation de φ fera l'objet d'une étude complète aux chapitres su
vants.

CHAPITRE II

Résultats expérimentaux.

A. — Structure des lames minces.

Nous avons vu au chapitre précédent que les électrodes placées au
extrémités de la lame de verre étaient reliées à un ohmmètre électroniq
qui mesurait la résistance la lame mince pendant sa formation.

Après retrait du cache de creuset, la lame mince commence à se fo
mer, mais pendant un certain temps, aucune conductivité ne se man
feste. Puis l'ohmmètre indique que le contact s'est établi, la résistan
n'est plus infinie, mais sa diminution n'est pas tout de suite régulièr
Après un certain temps la conductivité augmente régulièrement.
semble donc que le dépôt débute par des îles isolées qui se relient pe
à peu les unes aux autres pour former un premier pont entre les éle
trodes extrêmes. Les grains ne doivent commencer à grossir qu'à part
d'une certaine épaisseur « apparente » de la lame. Je me suis propo
de déterminer les différences de dimensions et de nature de structu
des grains selon les conditions de l'évaporation. En effet, une étu
effectuée à l'aide du diffractographe électronique sur des échantillo
projetés sur du verre de même qualité que les supports des lames mi
ces, et obtenus en même temps que les lames étudiées, a montré q

PLANCHE III

a b c



Fig. 8.

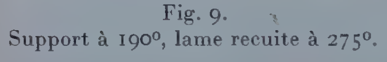
a) Support à 185°, lame non recuite.
b) Support à 190°, lame recuite 50 minutes.
c) Support à 190°, lame recuite 80 minutes.

Planche IV





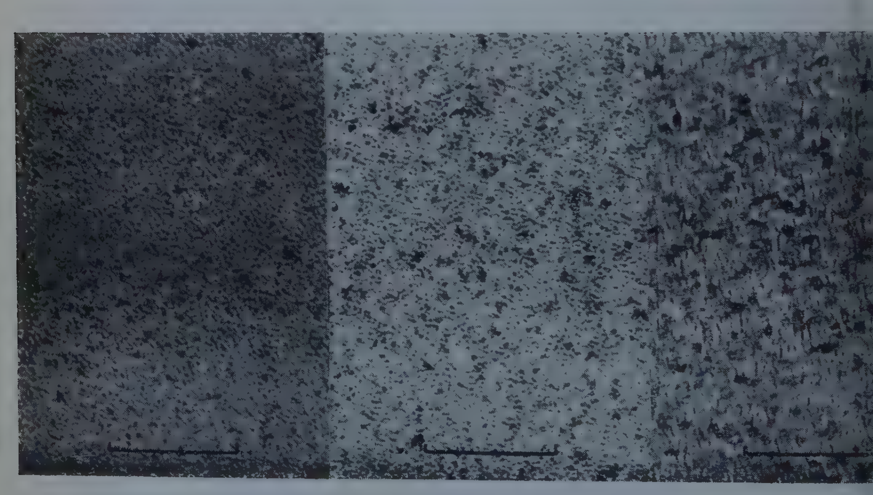
Fig. 9.



Support à 190°, lame recuite à 275°.

Fig. 10.
Support à 275°.

Clichés obtenus au diffractographe électronique du Laboratoire du Profes-seur A. Blanc-Lapierre.

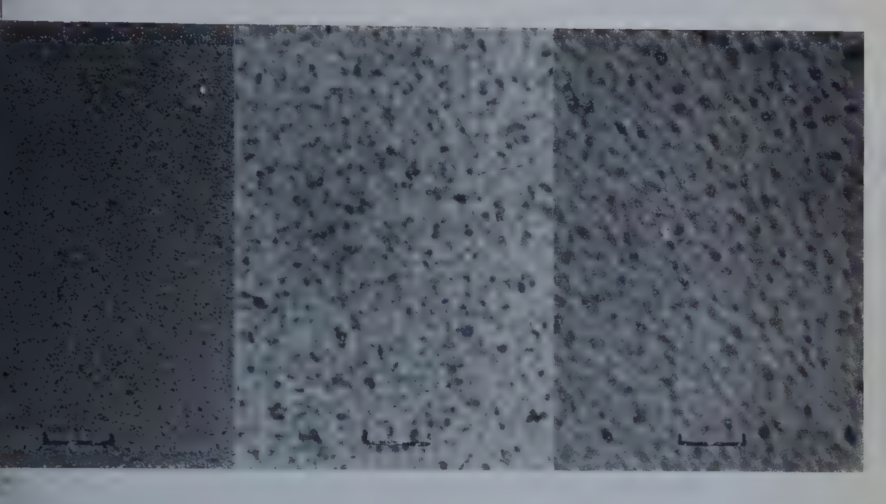


a) 7,5 mμ ; *b)* 12 mμ ; *c)* 15 mμ.

Fig. 11.

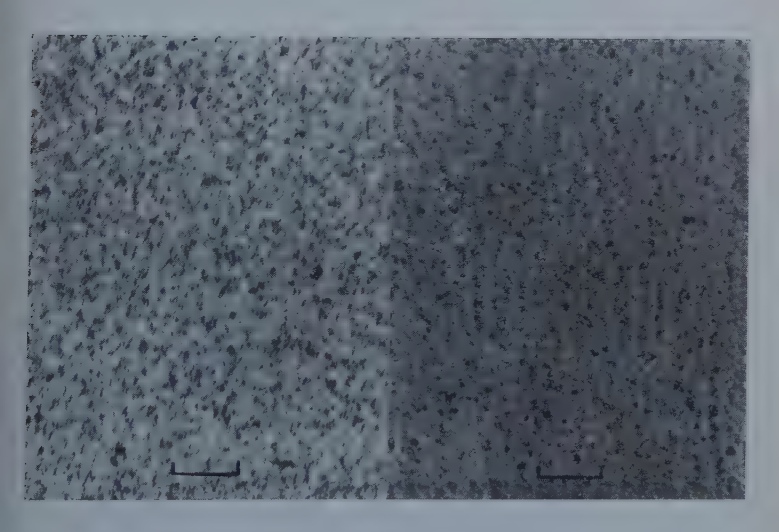
Masson et Cie, Éditeurs

Planche V



a) 9 mμ support à 35° ; b) 9 mμ support à 35°, recuite à 175° ; c) 18 mμ recuite à 175°.

Fig. 12.



a) support à 70° ; b) support à 175°.

Fig. 13. — Lame de 16 mμ.

La longueur du segment porté sur chaque figure représente 0,1 mμ (fig. 11, 12 et 13) ; ces clichés ont été obtenus au microscope électronique du Laboratoire du Professeur G. Couchet.

Masson et Cie, Éditeurs

PLANCHE VI

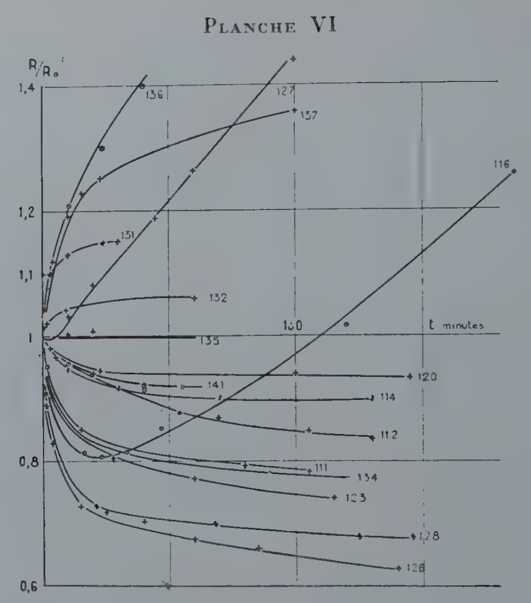


Fig. 14. — Les chiffres représentent les numéros des lames.

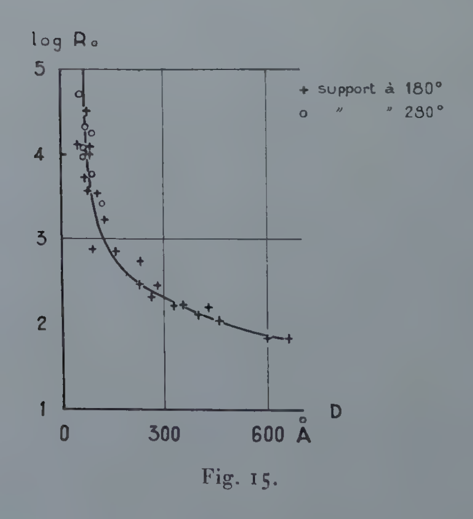


Fig. 15.

s lames évaporées sur support à la température ambiante semblent norphes. Elles doivent contenir quelques cristallites trop petits pour onner des anneaux de diffraction. Les échantillons étaient fixés aux trémités de la lame (fig. 6) à quelques millimètres des points C et F. s étaient donc tout à fait semblables aux lames minces correspondan-s. D'autres échantillons ont été obtenus dans les mêmes conditions r collodion.

D'autre part, pour les échantillons obtenus sur support à 185° C et 90° C (fig. 8), on observe une cristallisation de forme hexagonale, qui t beaucoup plus nette si la lame a été ensuite recuite à cette tempéra-re pendant un certain temps. Si l'échantillon obtenu à 190° C (hexa-onal) est chauffé à 275° C, on observe une cristallisation en cubes à ces centrées (fig. 9). Par contre si l'évaporation s'effectue sur un sup-rt à 275° C, la cristallisation est mixte (hexagonale + cubique à faces ntrées) (fig. 10). Toutes ces observations ont été effectuées au dif-actographe à la température ambiante, après que les lames aient été rties de la cloche à vide.

Enfin, l'évolution de la cristallisation suivie au diffractographe sur pièce chauffante, en fonction de la température, montre les passages ccessifs depuis l'état quasi amorphe à la forme hexagonale, puis bique, avec une période mixte de transition. Ce résultat est en accord ec celui de Trillat (57) obtenu pour des lames de cobalt évaporées r un support en parlodion ou sur une face de clivage de NaCl. Pour-nt la température de transformation qu'il indique (350° C) est loin être atteinte par mes lames (support à 275° C : cristallisation mixte ; pport à 190° C, lame recuite à 275° C : cristallisation cubique). On ut en déduire que la condensation sur support chauffé accélère la stallisation.

En effet, comme le dit Sukaraï (46), on peut penser que, lors de la mation des couches minces sur support à la température ambiante, atomes déjà parvenus sur le support peuvent former des microcris-x aux dépens de leur propre énergie ou de celle des atomes qui les vent. Mais les atomes perdant une partie de leur énergie cinétique ir atteindre l'équilibre thermique, les microcristaux qu'ils constituent it très peu nombreux par rapport au dépôt amorphe.

Par contre, si le support est déjà chaud, les atomes perdent moins nergie pour conserver leur équilibre thermique ; il leur en reste suf-mment pour leur permettre de former continuellement des cristaux . 8 *a*). Si de plus on maintient fixe la température du support pen-it un certain temps, la cristallisation augmente pour devenir à peu s totale (fig. 8 *b* et *c*). Par là même, cela explique aussi que le recuit suit la formation des lames agisse sur leur résistance, comme nous errons dans le chapitre suivant. Pour les lames suffisamment épais-les cristaux grossissent, la surface de la couche s'uniformise et la stance décroît. Pour les lames très fines, les cristaux grossissent

aussi, mais au détriment de la continuité de la partie amorphe : il s produit simultanément dans cette partie de petits espaces vides. Ce espaces grandissent peu à peu, et déterminent une augmentation de résistance.

Les mêmes transformations interviennent sur les dépôts effectués su un support à la température ambiante, mais avec une évolution plu lente, et à partir d'une résistance initiale beaucoup plus grande qu celle qui correspond à une lame de même épaisseur déposée su support chaud, puisque la cristallisation initiale est beaucoup moin avancée.

Enfin si l'on part d'une lame obtenue sur support à la températu ambiante et qu'on la chauffe, la cristallisation progressive, accomp gnée de l'uniformisation de la couche, diminue la résistance de lame. D'où la nécessité pour stabiliser les lames de leur faire subir u recuit.

D'autre part, les couches minces transparentes obtenues sur un sup port à la température ambiante changent d'aspect après recuit. Un étude systématique effectuée sur quelques lames qui ont été mises da l'air pour être examinées après leur formation a montré que la transp rence après recuit est un peu moins grande qu'auparavant, les lam ont donc tendance à s'opacifier légèrement. De plus les lames examiné par réflexion lors de leur formation ont un aspect plus terne qu'apr le recuit, où apparaît nettement le brillant métallique.

Une étude au microscope électronique effectuée sur quelques écha tillons obtenus sur collodion a permis une évaluation de la dimensi des grains.

Les échantillons étaient maintenus dans un support métallique glis à la place de la feuille de clinquant sur l'électrode d'argent d lames. Dans ces conditions les échantillons présentaient les mêm caractéristiques que les lames correspondantes.

Pour les lames les plus fines, il est impossible de voir séparément grains : l'image obtenue se présente sous la forme d'un brouilla Pour les autres les grains apparaissent et sont différents selon les con tions de préparation ou de température supportée.

D'une façon générale, pour des lames faites sur des supports à d températures de même ordre de grandeur, les grains croissent av l'épaisseur du dépôt (fig. 11).

Les grains croissent avec le recuit comme le montre la figure 12 q se rapporte à une lame de 9 mμ d'épaisseur déposée sur un suppor la température ambiante, portée à 35° à la fin de l'évaporation. figure 12 *a* représente un échantillon prélevé après l'évaporation. figure 12 *b* représente un échantillon préparé en même temps que précédent mais recuit à 175° pendant 30 minutes : on voit nettemen croissance des grains. Enfin la figure 12 *c* représente un échantillon rapportant à une lame de 18 mμ recuite à 177° pendant quelques min

s : les grains sont plus gros que ceux de la figure 12 *b* (la lame est
us épaisse). A épaisseur égale du dépôt, les grains n'ont pas la même
mension si le support n'était pas à la même température au moment
e la formation du dépôt. La figure 13 représente deux échantillons
otenus simultanément aux deux extrémités d'une lame portées à deux
mpératures différentes ; ils se rapportent à une lame de 16 mμ et ont
é obtenus, l'un (13 *a*) sur support à 70°, l'autre (13 *b*) sur support
175°. La différence de grosseur des grains est moins nette que sur la
gure 12, mais elle est tout de même sensible.

Enfin un fait est à signaler : la plupart des dépôts semblent orientés,
s grains s'alignent suivant de petits bâtonnets dirigés chaque fois à
eu près tous dans la même direction. Il s'agit peut-être d'une orienta-
on par un champ magnétique parasite.

B. — Résistance électrique.

J'ai étudié la variation de la résistance électrique des lames minces
e cobalt en fonction de différents facteurs :

1° le temps écoulé depuis l'instant de leur formation, ce qui montre
ur évolution spontanée,
2° la température supportée par les lames,
3° l'épaisseur des lames,
4° la qualité du vide.

1) **Évolution spontanée.** — L'évolution spontanée est la variation
ıe subit la résistance électrique R de la lame mince en fonction du
mps *t*, sans intervention d'autres facteurs extérieurs. Cette évolution
ontanée peut être définie par le coefficient δ (10),

$$\delta = \frac{1}{R}\frac{\partial R}{\partial t}$$

ont nous pourrons étudier le signe.

Les recherches de nombreux auteurs concernent cette évolution spon-
née de métaux évaporés sous vide en couches minces (3) (4) (10) (13)
4) (15) (16) (17) (21) (32) (33) (35) (38) (44) (58) (59). Ils ont étudié
rtout : l'argent, l'or, l'aluminium, le bismuth, le cuivre, le nickel, le
r ... etc. J'ai de mon côté étudié les lames de cobalt dans deux cas
fférents :

— le support étant préalablement chauffé, puis maintenu à cette
npérature pendant la fabrication et l'évolution spontanée de la lame,
— le support restant à la température ambiante.

a) **Lames évaporées sur support chauffé.** — La figure 14 représen[te les] résultats obtenus pour quelques lames dont les résistances initiale[s sont] comprises entre 50 000 et 60 Ω ; elle montre, en fonction du te[mps] d'évolution, le rapport R/R_0 (R résistance au temps t, R_0 résis[tance] initiale). La première partie du tableau V donne les caractéristique[s des] lames étudiées. Toutes les lames ont été évaporées sur support c[hauffé] (180° ou 280° C environ). On remarque que la concavité des co[urbes,] donc le signe de δ, change pour les lames présentant une résis[tance] initiale voisine de 10 000 Ω. Toutes les lames dont la résistan[ce est] supérieure à cette valeur ont un coefficient δ positif. Quelques [lames] cependant (116) (127) commencent leur évolution avec un δ né[gatif,] mais après un laps de temps plus ou moins long (4 minutes po[ur le] n° 127, 23 pour le n° 116), on retrouve une valeur positive pour δ. [Cette] forme d'évolution a déjà été signalée pour l'argent (4) (41). [Au] contraire, toutes les lames dont la résistance initiale est inférie[ure à] 10 000 Ω gardent tout au long de leur évolution un coeffici[ent δ] négatif.

On remarquera que plus la lame est épaisse, plus l'évolution sp[onta]née est rapide et plus la variation de R/R_0 avec le temps est f[...]

Tableau V

Lame n°	Epaisseur D (en mμ)	Résistance initiale R_0 (en ohms)	Evaporée sur support à (en °C)	δ
136	6	50 000	280	+
127	6	47 500	175	— +
137	7	12 000	280	+
131	7	9 200	250	+
128	7	6 000	170	—
116	7,5	32 000	180	— +
126	8	10 500	175	—
135	9	17 500	275	o
132	9	5 800	270	+
123	9	750	170	—
134	12	2 600	280	—
111	16	740	190	—
112	27,5	297	175	—
114	35,5	180	185	—
120	46	113	180	—
141	66	68	200	—
117	6	110 000	22,5	+
138	7,5	31 500	19	—
119	9	50 500	22,5	—
118	12	25 000	18	—
129	15	61 200	22,5	—
130	17	32 800	20	—

'une façon générale, toutes les lames dont l'épaisseur est supérieure 100 Å ont un coefficient δ négatif ; dans ce cas l'inclinaison initiale es courbes est d'autant plus grande que la lame est plus fine. On etrouve un résultat analogue à celui de Crittenden (18) sur les lames e nickel. Sur la figure 15, qui représente log R_0 en fonction de D, paisseur de la lame, on voit que la pente de la courbe est très grande our les faibles épaisseurs, et qu'elle diminue brusquement aux environs de 10 mμ : c'est précisément aux environs de cette valeur que δ hange de signe.

Les lames dont l'épaisseur est comprise entre 7 et 10 mμ présentent onc selon les cas une évolution spontanée de caractère semblable à elle des lames continues ($\delta < 0$), ou à celle des lames granulaires $\delta > 0$). Ce sont des lames poreuses et on se trouve dans le domaine critique. La lame n° 135 présente la particularité d'une variation de résistance nulle au cours de son évolution spontanée.

b) **Lames évaporées sur support à la température ambiante.** — La seconde artie du tableau V donne les caractéristiques de quelques-unes des ames étudiées.

On remarque aussi deux signes possibles pour δ ; le signe change our une valeur de R_0 voisine de 10^5 Ω.

Ici encore l'évolution est d'autant plus rapide que la ame est plus épaisse.

2) **Influence de la température.** — J'ai étudié l'influence de la température sur a résistance de la lame lorsqu'elle a terminé son évolution spontanée. On peut encore distinguer deux cas.

a) **Lames évaporées sur support à la température ambiante.** — Le tableau III montre le modèle de l'étude de ces lames. La figure 16 représente la forme générale des courbes qui donnent la variation de R en fonction de la température T.

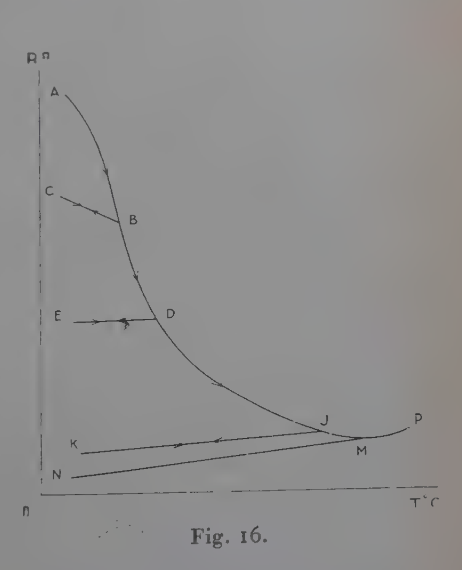


Fig. 16.

Au début de l'échauffement, la résistance décroît très rapidement et de manière irréversible (branche AB) ; si l'on revient à la température ambiante, la résistance varie pendant le refroidissement, mais repasse

par les mêmes valeurs si l'on réchauffe la lame : la branche BC est réversible. Les branches telles que BD et DJ sont irréversibles comme AB, par contre DE et JK sont réversibles comme BC. On retrouve ici une courbe tout à fait semblable à celle qui a été proposée par Colombani (11) pour le nickel et par Surhmann et Berndt (56) pour le fer pour des lames obtenues par pulvérisation cathodique : ces deux métaux sont très proches du cobalt pour beaucoup de leurs propriétés.

Le tableau VI donne les caractéristiques de quelques lames étudiées dans ces conditions ainsi que la résistance qu'elles présentaient après leur évolution spontanée et avant le recuit.

Tableau VI

Lame n°	Epaisseur en mμ	RΩ après évolution spontanée
54	2,5	175 000
138	7,5	28 000
119	8,5	44 300
106	11	85 000
118	12	20 300
90	14	2 150
151	14	2 000
129	15	64 300
130	17	39 100
91	21	5 110

L'étude effectuée a montré que d'une façon générale la résistance diminue très brusquement au début du chauffage de la lame (jusqu'aux environs de 150°), puis la diminution est beaucoup moins rapide. Pour quatre des lames étudiées la résistance présente un minimum (180° pour le n° 119, 275° pour les n°s 118, 130 et 138). La portion de courbe qui correspond à des températures supérieures à ce minimum paraît réversible (portion PMN de la figure 16).

Les variations irréversibles de la résistance peuvent s'expliquer par des variations de la structure du métal.

Toute augmentation de température fait apparaître de nouveaux cristaux, et cette transformation est irréversible ; la résistance diminue au fur et à mesure que la cristallisation se précise. Si l'on s'arrête à la température T_1 en cours d'échauffement, et si l'on abaisse la température, la formation des cristaux étant arrêtée, la courbe de résistance est réversible, tant qu'on ne dépasse pas à nouveau T_1. Mais si l'on continue à élever la température, la formation et la croissance de nouveaux cristaux intervient, et la variation de résistance est à nouveau irréversible.

La présence des valeurs minimales peut s'expliquer par le fait que la ransformation cristalline est achevée et que, une fois sa structure défiitive acquise, la lame mince tend à prendre les propriétés du métal nassif. Si les conditions d'expérience sont différentes (chauffage plus ent par exemple) il se peut que cette transformation s'achève à des empératures différentes selon les lames étudiées.

Si l'on appelle coefficient de température la valeur $\alpha = \frac{1}{R}\frac{\partial R}{\partial T}$, ce oefficient peut être négatif (CB), nul (ED) ou positif (KJ) (fig. 16).

D'une façon générale si α peut être négatif dans les branches réveribles correspondant à des écarts de température s'étendant de la temérature ambiante à 50°, 100° ou 150° C, pour toutes les lames que j'ai tudiées ce signe ne s'est jamais maintenu entre 0° et 300° C.

En déterminant par extrapolation les valeurs de α à 0° C et en affecant α d'un indice corrrespondant à la température maximale de la ranche réversible correspondante, nous avons consigné dans le ableau VII les résultats obtenus pour les lames étudiées. Les valeurs le α sont données à 10 p. 100 près au maximum.

TABLEAU VII

Lame n°	D mμ				
54	2,5	$\alpha_{100} < 0$		$\alpha_{200} < 0$	$\alpha_{300} = 4\ 10^{-4}$
56	5,5		$\alpha_{160} < 0$	$\alpha_{200} \simeq 0$	$\alpha_{290} = 20\ 10^{-4}$
138	7,5	$\alpha_{100} > 0$			$\alpha_{300} = 30\ 10^{-4}$
119	8,5	$\alpha_{100} < 0$		$\alpha_{200} > 0$	$\alpha_{260} = 30\ 10^{-4}$
118	12	$\alpha_{100} < 0$		$\alpha_{200} > 0$	
90	14		$\alpha_{130} > 0$		$\alpha_{220} = 42\ 10^{-4}$
129	15	$\alpha_{100} > 0$			$\alpha_{300} = 44\ 10^{-4}$
130	17	$\alpha_{100} > 0$			$\alpha_{300} = 40\ 10^{-4}$
91	21	$\alpha_{100} > 0$			$\alpha_{300} = 45\ 10^{-4}$

La figure 17 donne, pour les branches réversibles obtenues après hauffage maximal, les courbes représentant la résistance R en fonction le la température T ; cela correspond selon les lames à des branches elles que NP (nos 118, 119, 130, 138) ou JK. Les courbes ont des entes comparables, mais à température égale passent par des valeurs le la résistance d'autant plus faibles que l'épaisseur de la lame de obalt est plus grande. Donc après un recuit, la résistance électrique des ames déposées sur support à la température ambiante varie en sens nverse de leur épaisseur, ce qui n'apparaissait pas sur les valeurs des ésistances initiales.

On remarque que α dépend de l'épaisseur des lames, il est d'autant

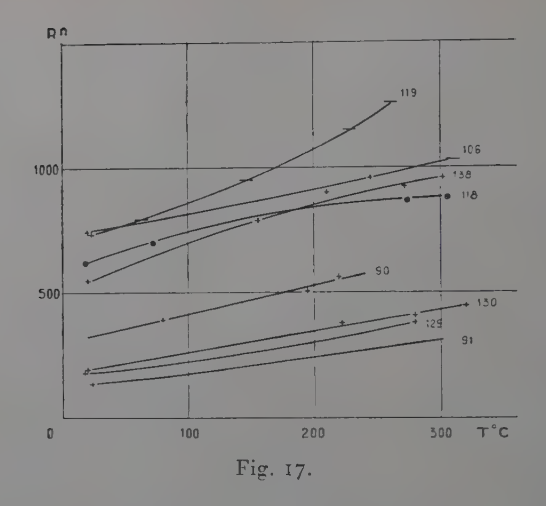


Fig. 17.

plus grand que les lames sont plus épaisses : c'est ce qui est montré pa le tableau VII pour les valeurs de α à 0° après recuit maximal entre 22c et 300° C suivant les lames. La figure 18 donne après le recuit maxi mal les valeurs de α à 150° C en fonction de l'épaisseur D (points repré sentés par un carré).

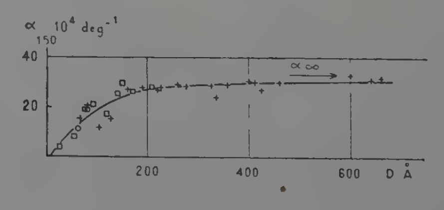


Fig. 18.

Carrés : Lames évaporées sur support à la température ambiant puis recuites.
Cercles et croix : Lames évaporées sur support chaud, puis recuites.

b) **Lames évaporées sur support chaud.** — Après avoir suivi l'évolutio spontanée de lames évaporées sur support chauffé, je les ai ramenées la température ambiante en suivant leur résistance, puis j'ai effectu des mesures de thermoélectricité. J'ai ensuite recuit les lames à de températures supérieures à celles qu'elles avaient subies jusque-là. Le résultats sont alors les mêmes que ceux du cas précédent ; en effet même si les lames présentaient un coefficient α négatif au départ, c *dernier devient positif après recuit*, et la forme des branches irré versibles est tout à fait semblable à BDJ de la figure 16.

Deux lames-types présentant cette évolution donnent les courbes eprésentées sur la figure 19. Les courbes 1 se rapportent à l'évolution pontanée à 180° C, les courbes 2 à la variation réversible de la résis- ance après cette évolution spontanée. Les courbes 3 sont les correspon- lantes des courbes 2, après que l'on ait effectué sur les lames des nesures de thermo-électricité, ce qui a perturbé la valeur de leur résis- ance. Les courbes 4 représentent les branches irréversibles, et les ourbes 5 les branches réversibles. Les valeurs de α après recuit maxi- nal se placent également sur la courbe de la figure 18 (points indiqués ar un cercle).

Par contre, si l'on représente la fonction $\log R = f(1/T)$, pour des empératures *inférieures* à celle que présentait le support au moment lu dépôt de la lame, et avant que les lames aient subi un recuit à une empérature plus élevée que celle de leur formation, on obtient pour es lames à coefficient α négatif (présentant donc les caractères d'un semi-conducteur avant le recuit) des points sensiblement alignés. On eut essayer, comme l'on fait d'autres auteurs, de représenter R par une ormule du type $R = AT^{-n} e^{\theta/T}$. Mostovetch (33) propose pour n des aleurs comprises entre 2 et 1/4. Dans le cas de mes lames, on s'aper- çoit qu'il faut prendre pour n une valeur très faible, sensiblement nulle. La résistance de mes lames est donc de la forme :

$$R = Ae^{\theta/T},$$

que l'on peut écrire :

$$R = Ae^{\chi/kT},$$

χ représentant le travail de sortie des électrons de la couche mince. On eut obtenir θ, donc χ, d'après la pente des courbes.

En prenant $k = 8{,}6\ 10^{-5}$ eV, on en déduit pour χ des valeurs allant de 0,014 eV pour le n° 75 (5 mμ), à 0,004 eV pour le n° 135 (9 mμ).

Par contre pour le métal massif, le travail de sortie est de 4,3 eV (60). Mme G. Darmois (20) donne une explication de la très faible valeur du travail de sortie des grains des lames minces comparativement à celle du métal massif en faisant intervenir des phénomènes superficiels.

Cependant ces valeurs ne se retrouvent plus quand on a *recuit les lames aux environs de 300° C*, puisque le signe *négatif* de α *n'est pas conservé.*

Les lames à coefficient α positif ont une conduction qui se rapproche beaucoup de celle des métaux, car les courbes $R = f(T)$ sont à peu près des droites.

On a porté sur la figure 18 (représentées par des croix), les valeurs de α après recuit pour les lames évaporées sur un support chaud. Toutes les valeurs de α se placent en fonction de l'épaisseur D sur une courbe qui semble partir de zéro, croît d'abord rapidement, puis tend vers une

valeur asymptotique α_∞ portée sur la figure et correspondant au mét[al]
massif (épaisseur infinie).

Nous trouvons ici un résultat en tous points semblable à celui qu['a]
obtenu Crittenden (19) avec le nickel ; lui non plus n'a pas trouvé apr[ès]
recuit à 275° C de valeur négative pour α, ses épaisseurs les plus fa[i]bles étant de 22 Å et les valeurs les plus faibles de α de l'ordre d[e]
10^{-4} deg^{-1}, tout à fait comparables à celles de notre lame n° 5[..]
(tableau VII).

Je reprendrai les résultats de mes mesures du coefficient α au cha[-]
pitre III ; ce coefficient servira à déterminer le libre parcours moyen de[s]
électrons dans le cobalt.

J'ai pu mesurer la valeur de α_∞ en utilisant un fil de cobalt d[e]
0,8 mm de diamètre, de 2,80 m de longueur, enroulé en spirale, chauff[é]
très progressivement dans un four. Les résultats des mesures portés su[r]
une courbe R = f(T) m'ont permis de déterminer les valeurs de α pou[r]
T = 150° C.

J'ai obtenu pour :

$$T = 150^\circ \text{ C}, \ \alpha_\infty = 31 \ 10^{-4} \text{ deg}^{-1}.$$

De plus les mêmes mesures m'ont permis de déterminer la résistivit[é]
du métal massif. J'ai obtenu :

$$\text{à } 150^\circ \text{ C}, \ \rho_\infty = 12{,}6 . 10^{-6} \ \Omega.\text{cm}.$$

Ce fil a donné à l'analyse les résultats suivants : cobalt 98,4 p. 100
nickel 1,0 p. 100, traces de fer et silice. Il était donc un peu moins pu[r]
que la poudre qui m'a permis d'obtenir les lames minces et dont l'ana[-]
lyse est la suivante : cobalt 99,8 p. 100, nickel 0,02 p. 100, fer et silic[e]
0,01 p. 100. Dans ces conditions les résultats obtenus pour le méta[l]
massif ne sont pas rigoureusement exacts, mais permettent d'obtenir un[e]
valeur approchée de la résistivité et du coefficient de température qu[e]
pourraient présenter des lames très épaisses.

Nous verrons au chapitre III comment en s'appuyant sur la théori[e]
on peut, avec les résultats de nos mesures sur les lames minces, déter[-]
miner la valeur de α pour le métal massif.

3) **Influence de l'épaisseur D.** — Nous allons étudier la résistance [R]
des lames en fonction de leur épaisseur. Mais cette résistance, comm[e]
nous venons de le voir, varie avec le temps et la température. Nou[s]
considérerons donc d'abord la résistance initiale des lames. Les lame[s]
de même épaisseur ne présentent pas la même résistance au momen[t]
de leur formation suivant qu'elles sont préparées sur un support chauff[é]
ou sur un support à la température ambiante.

R Ω

t minutes

50 100 150

100000

50000

0

lame 127 (6 mμ)

1 2 3 4 5 5

10000

5000

0

lame 126 (8 mμ)

1 2 3 4 5

100 200 300 T°C

Fig. 19.

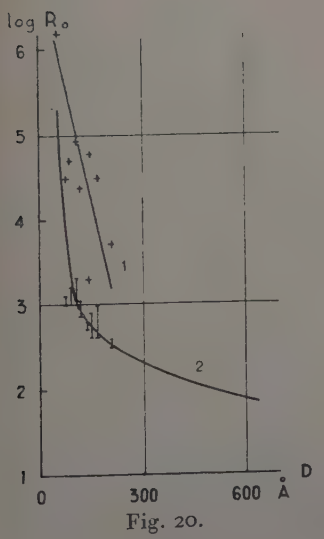


Fig. 20.

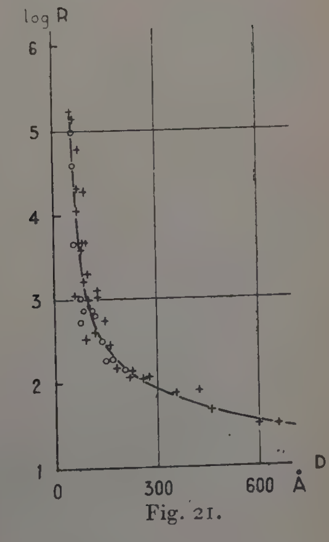


Fig. 21.

Résistance initiale des lames. — a) *Lames évaporées sur support à la température ambiante.* — Les points représentés sur la figure 20 donnent log R_0 en fonction de l'épaisseur D. On voit que la courbe (1) qui leur correspond est très imprécise. Cela provient sans doute du fait qu'à la température ambiante le cobalt étant amorphe ou très peu cristallisé, sa résistance est très variable selon les conditions de préparation.

b) *Lames évaporées sur support chaud.* — On se reportera à la figure 15, qui représentait les résultats pour un certain nombre de lames. Les croix concernent les lames préparées sur un support à 180°, les cercles correspondent aux lames préparées sur un support à 280°. On voit que tous les points se placent sur une courbe unique, qui est reproduite sur la figure 20 (courbe 2).

Donc pour des lames d'épaisseurs équivalentes, la condensation du métal sur support chauffé abaisse la résistance initiale de la lame mince à une valeur de 10 à 100 fois plus faible que si le support est froid.

Cette différence peut s'expliquer par le fait que la cristallisation dès la formation est plus avancée sur support chauffé que sur support à la température ambiante (fig. 18). D'autre part, nous avons aussi vu que les grains sont plus gros dans le premier cas que dans le second (fig. 13).

J'ai cherché si cette variation de résistance initiale avec la température du support était en relation avec la courbe irréversible de premier échauffement (fig. 16). J'ai donc porté sur la figure 20 les valeurs présentées par log R pendant le premier échauffement pour les lames de la courbe 1, entre les valeurs 180° et 280° C ; elles forment des portions de droites, que traverse la courbe 2, et dont les parties supérieure et inférieure correspondent respectivement aux températures de 180° et 280° C.

Il semble donc que la courbe irréversible R(T) obtenue lors du premier échauffement *représente à chaque température la résistance que présenterait une lame de même épaisseur* si on la formait sur un support à cette température.

Résistance des lames après évolution spontanée et recuit. — J'ai déterminé *à la température ambiante* la résistance de lames évoluées dans les conditions suivantes :

— après évolution spontanée, retour à la température ambiante, et mesures de thermoélectricité pour les lames préparées sur un support chauffé ;

— après évolution spontanée et recuit par paliers pour les lames déposées sur support à la température ambiante.

La figure 21 représente le logarithme de la résistance des lames en fonction de leur épaisseur. On retrouve une courbe d'allure tout à fait

semblable à celle de la courbe 2 de la figure 20, mais légèrement plus basse. D'autre part les résistances des lames correspondant à la courbe 1 de la figure 20 se placent aussi sur la courbe de la figure 21 (elles sont représentées par des cercles) : le recuit subi par ces lames a fait évoluer les agrégats, les amenant à une forme et une disposition comparables à celles qu'ils prennent en se déposant sur un support à température plus élevée.

Enfin, on remarque que la résistance est une fonction exponentielle de l'épaisseur des lames quand celle-ci est inférieure à 10 mμ. Nous verrons dans la suite de ce travail que cette épaisseur de 10 mμ correspond à la dimension du libre parcours moyen dans le cobalt massif.

4) **Influence de la qualité du vide.** — Nous avons vu plus haut qu'après un premier chauffage de la lame, la résistance présente une variation réversible entre la température ambiante et la température maximale primitivement atteinte. Cependant cette réversibilité n'existe plus si le vide est moins poussé.

Pour étudier cette question, j'ai opéré dans un vide médiocre, de l'ordre de 1 mm de mercure. Au début du chauffage la résistance suit la courbe réversible, puis s'en détache peu à peu, pour augmenter brusquement de plusieurs puissances de 10, passer par un maximum et décroître.

La figure 22 représente une telle variation, obtenue pour la lame n° 57 d'épaisseur 7 mμ.

On peut penser qu'à partir de 150° (point A), les molécules d'oxygène plus nombreuses dans la cloche que sous un vide plus élevé, forment avec le cobalt un oxyde dont la résistance est plus grande que celle du métal pur. L'oxydation augmente ensuite avec la température et se trouve très avancée pour la résistance maximale atteinte (point B) ; il semble que la lame soit alors formée d'un oxyde semi-conducteur, ce qui est montré par la forme de la variation de la résistance. La résistance du métal non oxydé varierait en sens inverse, mais cet effet est masqué par celui de l'oxyde, qui est plus important. L'oxydation continue ensuite si l'on élève encore la température.

Lors du refroidissement la résistance augmente énormément ; pour la température correspondant au point B elle passe alors très au-dessus de ce point : l'oxydation est plus poussée, peut-être même complète. Si l'on élève de nouveau la température, la résistance diminue, mais la branche de courbe obtenue se place au-dessus de la précédente.

J'ai effectué la même suite de mesures sur des lames d'épaisseurs différentes. Les points A (décrochage de la courbe réversible) et B (maximum) se déplacent vers des températures plus élevées au fur et à mesure que l'épaisseur augmente.

Le déplacement des points A et B peut s'expliquer par le fait que la lame étant plus épaisse, l'attaque par l'oxygène est moins poussée.

L'aspect des lames après le recuit dans un mauvais vide est nettement différent de celui qu'elles présentent après un recuit dans un vide élevé. En effet les lames non oxydées ont un aspect métallique très brillant par réflexion, tandis que les lames oxydées sont ternes et jaunâtres.

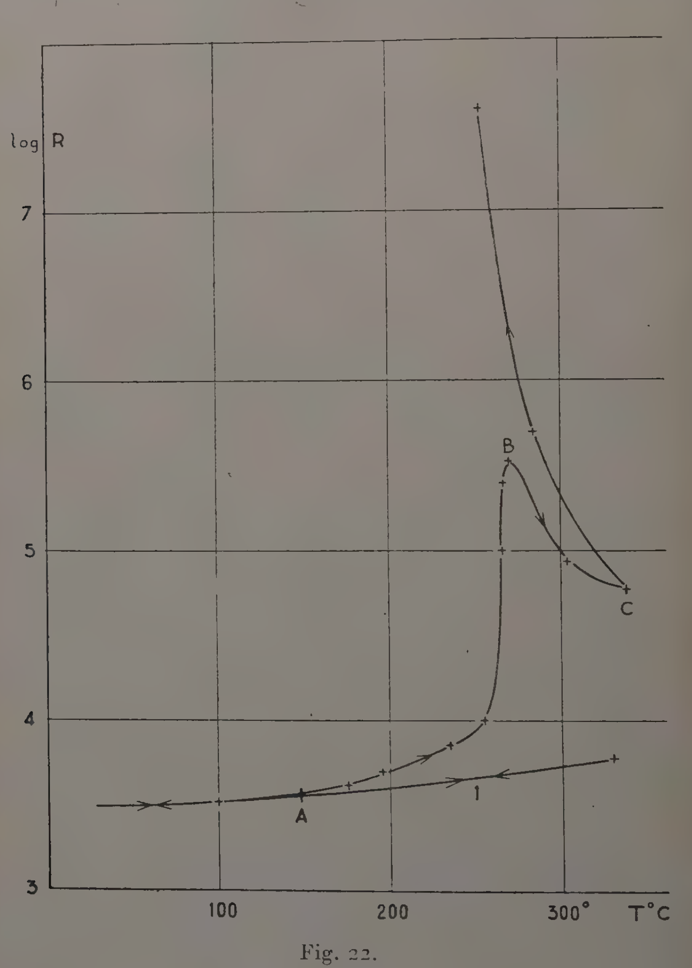


Fig. 22.

D'ailleurs Trillat (57) observant au diffractographe la structure de couches minces de cobalt a vu l'oxydation progressive (dans un vide de 3 10^{-3} mm de mercure) transformer le cobalt hexagonal en oxyde CoO, ce qui ne se produisait plus dans un vide de 3 10^{-4} mm de mercure.

C. — Étude des propriétés thermoélectriques.

Force électromotrice thermoélectrique E. — Nous avons décrit à a fin du chapitre premier, la méthode de mesure de la force électro-notrice thermoélectrique E en fonction de la température de la soudure chaude, ainsi que l'allure générale des courbes obtenues (fig. 7). D'une façon générale, ces courbes sont réversibles. Elles peuvent présenter un rès léger effet d'hystérésis. Enfin, plusieurs facteurs influent sur l'allure le ces courbes. Nous les examinerons successivement.

1) **Action du temps.** — Si l'on effectue plusieurs mesures successives le la f. é. m. t. E à quelques heures ou quelques jours d'intervalle, on bserve que les résultats sont reproductibles, aux erreurs d'expérience rès, pour les lames évaporées sur support à la température ambiante uis recuites, pour toutes les lames évaporées sur des supports aux nvirons de 280° C, et pour la quasi-totalité des lames évaporées sur des upports aux environs de 180° C. Par contre, les résultats varient avec le emps pour les lames qui n'ont pas subi un recuit prolongé ; en tous cas es écarts entre les résultats (le plus souvent, baisse de la f. é. m. t. près la première mesure) sont au maximum de 10 à 15 p. 100 et nfluent très peu sur la valeur du pouvoir thermoélectrique φ, qui est la ente de la tangente de la courbe E(T).

2) **Influence de l'épaisseur D.** — A température égale de la soudure haude (T_c), les valeurs de $E_0^{T_c}$ obtenues pour des épaisseurs différen-es D de la lame mince ne sont pas les mêmes : ainsi la f. é. m. t. varie vec l'épaisseur de la lame.

La figure 23 représente les courbes obtenues pour un certain nombre le lames ; la f. é. m. t. augmente quand l'épaisseur passe de 3 à 60 mμ, t atteint pour les lames les plus épaisses des valeurs cinq fois plus randes que pour les plus fines. Les chiffres portés sur la figure xpriment les épaisseurs des lames en millimicrons. J'ai porté sur la gure 23 la courbe correspondant à la f. é. m. t. du fil de cobalt. On voit que plus les lames sont épaisses, plus leur f. é. m. t. se rap-roche de celle du métal massif.

Cependant, on remarque que les épaisseurs ne vont pas en croissant égulièrement lorsqu'on se déplace de bas en haut sur le faisceau de ourbes. En effet, les lames préparées sur support à la empérature mbiante et recuites ou les lames préparées sur support chauffé et long-emps recuites, présentent une f. é. m. t. un peu supérieure à celle 'autres lames de même épaisseur. Cela provient sans doute du fait u'à épaisseur égale, leur cristallisation étant plus avancée, leurs pro-riétés sont plus proches de celles du métal massif.

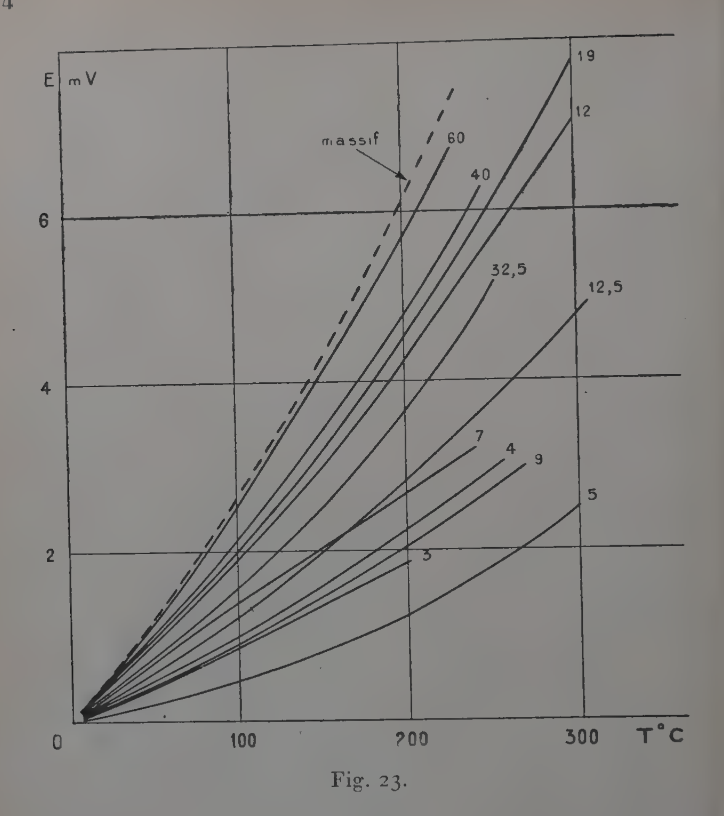


Fig. 23.

3) **Influence de la qualité du vide.** — Comme nous l'avons vu plus hau si le vide n'est pas suffisant il y a oxydation du cobalt. Cette transfor mation des lames s'observe lors de la mesure de la f. é. m. t.

La figure 24 représente plusieurs mesures successives, effectuées dan des vides de moins en moins poussés, sur une lame de 4 mμ d'épaisseu

La branche 1 montre la courbe réversible obtenue dans un bon vic (10^{-5} mm de mercure environ).

La branche 2 a été obtenue dans un vide de l'ordre de 10^{-2} mm c mercure.

La branche 3 a été obtenue dans un vide de l'ordre de 10^{-1} mm c mercure. elle présente un léger effet d'hystérésis.

La branche 4 a été obtenue dans un vide de l'ordre du millimètre c mercure ; à partir de 270° les valeurs des f. é. m. t. atteignent plusieu dizaines de millivolts, mais simultanément la résistance devient tı grande et les mesures de f. é. m. t. très difficiles. Au refroidisseme la résistance augmente encore, et les mesures de f. é. m. t. devienne impossibles avec l'appareillage dont je dispose.

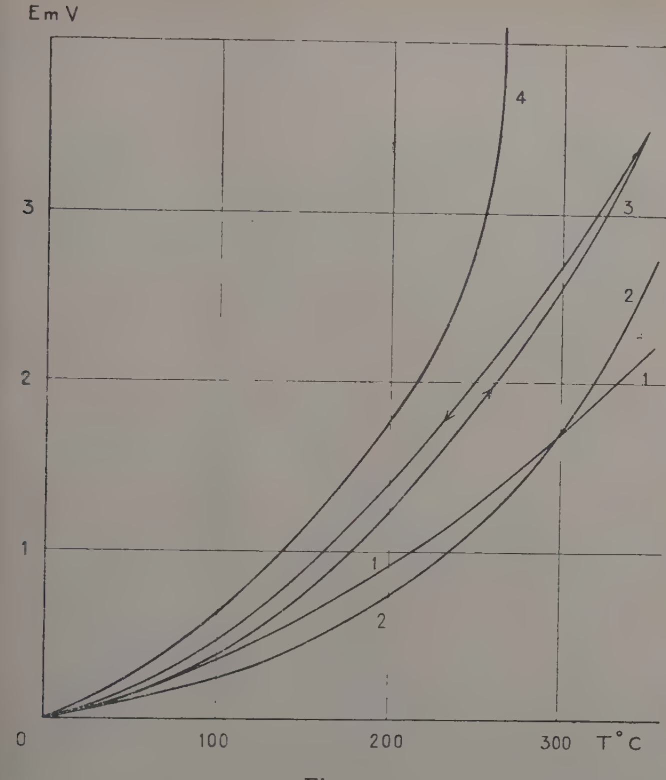


Fig. 24.

Quand les lames sont plus épaisses, les écarts entre les courbes 1
4 sont moins importants au début ; mais l'augmentation brutale de
é. m. t. se produit toujours. Dans des vides comparables (de l'ordre
1 mm de mercure) la séparation des courbes 1 et 4 s'effectue à des
mpératures d'autant plus élevées que la lame est plus épaisse (à 240°
ur une épaisseur de 20 mμ, mais augmentation immédiate et brutale
la f. é. m. t.).

Pour éliminer la possibilité d'oxydation, j'ai étudié l'influence d'un
de médiocre en remplaçant l'air résiduel par un gaz inerte (l'azote).

Après avoir étudié les lames dans un vide élevé, j'ai rempli la cloche
azote, puis diminué la pression aux environs du millimètre de mer-
re. Dans cette atmosphère résiduelle d'azote, j'ai retrouvé la courbe
versible de f. é. m. t. jusqu'à destruction de la lame. L'augmentation
utale et irréversible de la f. é. m. t. semble donc imputable à l'oxyda-
on.

Pouvoir thermoélectrique φ. — Le pouvoir thermoélectrique relat ou différentiel φ du couple Ag-lame mince de cobalt s'obtient à un température déterminée T par la pente de la tangente à la cour $E = f(T)$: $\varphi = \frac{dE}{dT}$. Les courbes présentant une concavité tournée ve le haut, la valeur de φ augmente avec la température. D'autre par comme nous l'avons vu sur la figure 23, les courbes se modifient av l'épaisseur D des lames. C'est pourquoi j'ai déterminé φ en foncti de D pour une température donnée. La figure 25 représente ainsi φ (μV/°C) en fonction de D (en angströms) pour la température 150° C

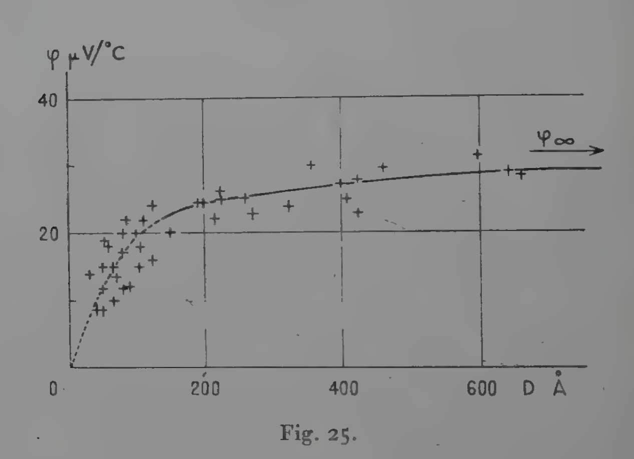


Fig. 25.

les courbes $E = f(T)$ sont bien déterminées aux environs de cette te pérature, qu'encadrent mes mesures de f. é. m. t. J'ai porté aussi cette figure la valeur de la f. é. m. t. pour le métal massif que j'ai repr senté par φ_∞, et qui semble former une asymptote de la courbe. remarque que cette courbe est peu précise. Cela provient de ce que lames n'ont pas suivi rigoureusement la même évolution, et leur str ture n'est pas tout à fait la même.

On remarque que pour D inférieur à 100 Å, les variations de influent de façon très notable sur φ ; par contre pour D supérieu 100 Å, cette influence est beaucoup moins marquée : φ varie de 20 μV/°C pour D passant de 0 à 100 Å, tandis qu'il ne varie que 20 à 28 μV/°C lorsque D augmente depuis 100 jusqu'à 660 Å.

Mes résultats sont en accord avec ceux de la courbe qu'a publ Reimer (43).

CHAPITRE III

Relation entre le coefficient de température et le libre parcours moyen.

La théorie électronique des métaux permet d'établir une relation entre a conductibilité σ_∞ du métal massif et le libre parcours moyen [1] λ des lectrons voisins de la surface de distribution de Fermi.

On a :

$$\sigma_\infty = \frac{2e^2 N^{2/3}}{h} \lambda \left(\frac{\pi}{3}\right)^{1/3}. \qquad (1)$$

e qui donne λ en fonction de la résistivité $\rho_\infty = 1/\sigma_\infty$, N étant le nom-re de porteurs de charge par unité de volume :

$$\lambda = \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \frac{h}{2e^2} \frac{\sigma_\infty}{N^{2/3}} = \frac{1{,}27\ 10^4}{N^{2/3} \rho_\infty}. \qquad (2)$$

i ρ_∞ est exprimé en Ω.cm, on obtient λ en centimètres. Rappelons ue :

$$N = \frac{6{,}02\ 10^{23}\, Z}{V} \qquad (3)$$

i V est le volume atomique en cm³/mole et Z le nombre de porteurs ır atome.

Le cobalt fait partie des métaux de transition. Son numéro atomique t 27 et sa couche électronique périphérique est de la forme $3\,d^7\ 4\,s^2$. a conduction s'y effectue par trous positifs (23). Mott (34) proposait ur Z la valeur 0,6 ; plus récemment Daunt (23) propose 1,72, Kit-l (29) donne à Z la valeur 1,6. Nous adopterons cette dernière valeur ıns nos calculs.

Avec :

$$Z = 1{,}6 \quad \text{et} \quad V = 58{,}9 : 8{,}9 = 6{,}6\ \text{cm}^3,$$

a :

$$N = 1{,}46\ 10^{23} \qquad N^{2/3} = 2{,}8\ 10^{15}.$$

Nos mesures sur le fil de cobalt ont donné pour ρ_∞ les valeurs ,6 10^{-6} Ω.cm à 150° C et 8,3 10^{-6} Ω.cm à 20° C. Bien que le fil de ɔalt utilisé soit moins pur que la poudre ayant servi à la fabrication s lames minces, ces chiffres nous fournissent un ordre de grandeur la valeur de λ : on obtient : $\lambda = 55$ Å à 20° C et 36 Å à 150° C, eurs sensiblement proportionnelles à $\frac{1}{T° K}$.

[1] Dans la suite du travail, nous l'appellerons l. p. m.

La théorie de Fuchs (22) fournit une relation entre la conductivité d'une lame mince, la conductivité σ_∞ du métal massif et le libre parcours moyen λ (par l'intermédiaire du rapport $k = D/\lambda$ où D est l'épaisseur de la lame mince) :

$$\frac{\sigma}{\sigma_\infty} = \frac{\rho_\infty}{\rho} = 1 - \frac{3}{8k}(1 - e^{-k}) + \frac{3k}{4}\left(1 - \frac{k^2}{12}\right)B(k) - \left(\frac{5}{8} + \frac{k - k^2}{16}\right)e^{-k}. \quad (4)$$

B(k) est une expression de la forme :

$$\int_k^\infty \frac{e^{-x}}{x}\,dx.$$

Cette relation suppose tous les électrons réfléchis de façon diffuse à la surface limite, ce que nous admettrons dans la suite de ce travail.

Certains auteurs ont utilisé cette relation pour déterminer le l. p. m. de quelques métaux. Ils ont considéré le cas où $\frac{D}{\lambda} = k < 0{,}15$, qui donne :

$$\frac{\sigma}{\sigma_\infty} \simeq \frac{3}{4}k\left(ln\frac{1}{k} + 0{,}4228\right). \quad (4')$$

En particulier Nossek (36) a étudié le potassium, et Oncescu (37) l'étain.

Dans mes mesures, les épaisseurs des lames étudiées étaient au minimum de l'ordre du l. p. m. du cobalt calculé ; donc la relation (4') ne pouvait s'appliquer. J'aurais pu utiliser la valeur qui se déduit de (4) lorsque $k \gg 1$:

$$\frac{\sigma}{\sigma_\infty} = \frac{\rho_\infty}{\rho} \simeq 1 - \frac{3}{8k}. \quad (4'')$$

Mais si je pouvais facilement mesurer la résistance R de mes lames, il m'était difficile de connaître exactement ρ.

En effet en faisant intervenir la résistivité superficielle R_s on a $\rho = D.R_s$. Je pouvais déterminer D mais ne pouvais pas avoir une valeur rigoureuse de R_s : en effet la résistivité superficielle est définie comme la résistance d'une couche mince carrée de 1 cm × 1 cm, le courant électrique étant supposé uniformément réparti et parallèle à l'un des côtés du carré. Or en raison de la forme géométrique de mes couches minces (fig. 6), de la faible dimension des contacts, et de la forme des lignes de courant au voisinage des points C et F, il m'était très difficile de déduire R_s de R.

J'ai donc été amenée pour déterminer λ à rechercher une grandeur liée à la résistance et que je pouvais déduire directement de mes mesures. J'ai utilisé le coefficient de température α, que je mesurais directement sur les courbes R(T) et qui est lié à λ (ou à k) par une relation que j'ai déduite de l'équation (4).

En effet, en négligeant l'influence de la température sur les dimen-
ions géométriques, on peut écrire :

$$\alpha = \frac{1}{R}\frac{dR}{dT} = \frac{1}{\rho}\frac{d\rho}{dT} = -\frac{1}{\sigma}\frac{d\sigma}{dT} \qquad (5)$$

onc :

$$-\alpha dT = \frac{d\sigma}{\sigma}, \quad \text{et de même} \quad -\alpha_\infty dT = \frac{d\sigma_\infty}{\sigma_\infty}. \qquad (6)$$

e l'équation (1) et de l'expression de k on déduit :

$$-\alpha_\infty dT = \frac{d\sigma_\infty}{\sigma_\infty} = \frac{d\lambda}{\lambda} = -\frac{dk}{k}. \qquad (7)$$

n dérivant l'expression (4) on obtient :

$$\frac{d\sigma}{\sigma} = -\alpha dT = \frac{d\sigma_\infty}{\sigma_\infty} + \frac{d\frac{\sigma}{\sigma_\infty}}{\frac{\sigma}{\sigma_\infty}} = \frac{d\sigma_\infty}{\sigma_\infty} + \frac{d\frac{\sigma}{\sigma_\infty}\,dk}{dk\frac{\sigma}{\sigma_\infty}} \qquad (8)$$

En tenant compte de (7) on a :

$$-\alpha = \frac{1}{dT}\frac{d\sigma_\infty}{\sigma_\infty}\left[1 - \frac{k\,d\frac{\sigma}{\sigma_\infty}}{\frac{\sigma}{\sigma_\infty}\,dk}\right] \quad \text{donc} \quad \alpha = \alpha_\infty\left[1 - \frac{k\,d\frac{\sigma}{\sigma_\infty}}{\frac{\sigma}{\sigma_\infty}\,dk}\right]. \qquad (9)$$

Or :

$$\frac{d\frac{\sigma}{\sigma_\infty}}{dk} = \frac{3}{8k^2}(1 - e^{-k}) + \frac{3}{4}\left(1 - \frac{k^2}{4}\right)B(k) + \left(-\frac{3}{16} - \frac{3}{8k} + \frac{3k}{16}\right)e^{-k} \qquad (10)$$

'où finalement :

$$\boxed{\frac{\alpha}{\alpha_\infty} = \frac{1 - \frac{3}{4k}(1 - e^{-k}) + \frac{k^3}{8}B(k) - \left(\frac{1}{4} - \frac{k - k^2}{8}\right)e^{-k}}{1 - \frac{3}{8k}(1 - e^{-k}) + \frac{3k}{4}\left(1 - \frac{k^2}{12}\right)B(k) - \left(\frac{5}{8} + \frac{k - k^2}{16}\right)e^{-k}}} \qquad (11)$$

D'après cette relation, j'ai pu obtenir les valeurs de α/α_∞ en fonction
e k, en calculant directement les valeurs de $B(k)$ par la méthode des
rapèzes. Les résultats figurent dans le tableau VIII.

TABLEAU VIII

k	$\frac{\alpha}{\alpha_\infty}$	k	$\frac{\alpha}{\alpha_\infty}$	k	$\frac{\alpha}{\alpha_\infty}$
0,001	0,136	0,1	0,330	10	0,9614
0,002	0,151	0,2	0,416	20	0,9809
0,005	0,175	0,5	0,556	50	0,9925
0,01	0,199	1	0,687	100	0,9962
0,02	0,226	2	0,804	200	0,9981
0,05	0,281	5	0,921	500	0,9992

Si $k \gg 1$, l'équation (11) donne :

$$\alpha = \alpha_\infty\left(1 - \frac{3}{8k}\right) \qquad (12$$

Ce que l'on peut écrire :

$$\alpha D = \alpha_\infty\left(D - \frac{3}{8}\lambda\right). \qquad (13$$

On voit que la courbe $\alpha D = f(D)$ est une droite qui coupe l'axe des abscisses en un point pour lequel $D = \frac{3}{8}\lambda$, ce qui permet d'obtenir λ et dont la pente représente α_∞.

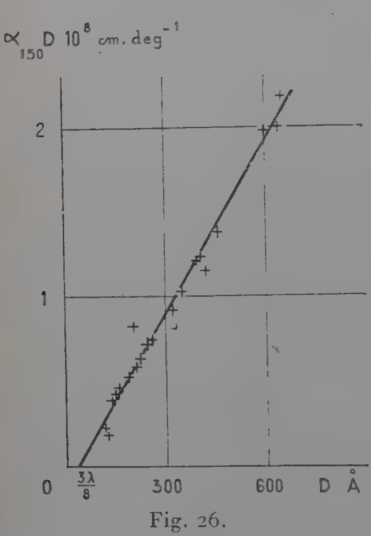


Fig. 26.

Puisque la valeur théorique de λ est d'environ 50 Å, j'ai construit les droites $\alpha D = f(D)$ obtenues à différentes températures pour D variant de 100 à 660 Å, ce qui donne $D/\lambda = k > 2$.

La figure 26 montre la droite relative aux valeurs de α à 150° obtenues directement sur les courbes $R = f(T)$; elle permet d'écrire :

$$\lambda_{150°} = 100 \pm 25 \text{ Å}$$

et

$$\alpha_\infty = (34 \pm 1)10^{-4} \text{ deg}^{-1}.$$

Pour pouvoir utiliser toutes les lames étudiées, et en particulier celles d'épaisseur inférieure à 100 Å, j'ai comparé mes valeurs expérimentales de α aux valeurs théoriques qui se déduisent de l'équation (1 et en adoptant pour α_∞ la valeur tirée de la figure 26 soit $34 \; 10^{-4}$ (C peut remarquer que cette valeur est très proche de celle que nous avion obtenue pour le fil de cobalt).

La figure 27 montre les trois courbes des valeurs théoriques de α/α_∞ en fonction de D (à 150°) tirées du tableau VIII, en donnant successivement à λ les valeurs 50, 100 et 200 Å.

On remarque que les points expérimentaux se placent tous aux environs de la courbe $\lambda \doteq 100$ Å. Cette valeur représente le l. p. m. du cobalt à 150° C, le l. p. m. à la température ambiante étant un peu plu élevé.

Nous avons déjà fait remarquer que toutes les variations qui se produisaient sur les courbes des figures 14 et 21 se situaient aux environs de valeurs relatives à des lames d'épaisseur de l'ordre de 100 Å. Le fa que cette épaisseur soit justement de l'ordre du l. p. m. pourra expliquer que les lames présentent des propriétés différentes selon q

eur épaisseur est inférieure ou supérieure à 100 Å, bien que cette valeur corresponde déjà à plusieurs dizaines de couches atomiques : en effet, si avec Lowell (30), on appelle couche monoatomique une couche d'épaisseur égale à la constante de la grille cristalline, une lame de cobalt d'épaisseur 100 Å comporte 40 couches atomiques.

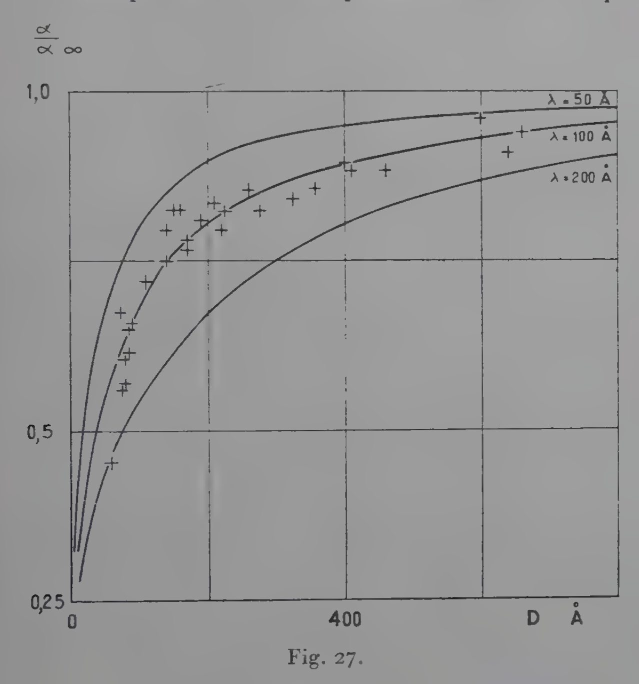


Fig. 27.

En conclusion nous admettrons 100 Å comme valeur du l. p. m. dans le cobalt à 150° C ; elle est environ trois fois plus grande que la valeur théorique. Remarquons que les mesures de Crittenden (19) sur le nickel par une autre méthode l'ont amené aussi à admettre comme l. p. m. pour ce métal une valeur de 440 Å, alors que la théorie lui donnait 107 Å.

Comparaison entre la théorie et les résultats expérimentaux sur le pouvoir thermoélectrique différentiel.

La théorie électronique des métaux permet d'obtenir une expression relativement simple du *pouvoir thermoélectrique absolu* d'un métal.

Nous avons vu que le pouvoir thermoélectrique relatif (ou différentiel) de deux métaux était, à une température donnée, lié à la f. é. m. t.

$E_{A/B}$ par la relation $\varphi = \frac{dE}{dT}$. Or la théorie, en faisant intervenir l[es] coefficients de Thomson μ_A et μ_B relatifs aux deux métaux propose po[ur] les métaux massifs (34) :

$$\varphi_\infty = \int_0^T \frac{\mu_A}{T} dT - \int_0^T \frac{\mu_B}{T} dT. \quad (1.$$

Par définition la quantité $\int_0^T \frac{\mu}{T} dT$ pour un métal donné est le « po[u]voir thermoélectrique absolu » de ce métal à la température T. [Je] l'appellerai Φ_∞, réservant ainsi les lettres majuscules aux pouvoi[rs] absolus. Par conséquent :

$$\varphi_\infty = \Phi_\infty(A) - \Phi_\infty(B). \quad (1$$

On a pour le coefficient de Thomson (5) la valeur :

$$\mu = -k \frac{\pi^2 T}{3e} \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{\gamma} + \frac{kT}{\lambda} \left(\frac{d\lambda}{dE} \right)_{E=\zeta} \right] \quad \text{et} \quad \gamma = \frac{\zeta}{kT}$$

donc :

$$\Phi_\infty = -\frac{k\pi^2}{3e} \left[\frac{kT}{\zeta} + \frac{kT}{\zeta} \frac{\zeta}{\lambda} \left(\frac{d\lambda}{dE} \right)_{E=\zeta} \right]$$

ce qui donne :

$$\Phi_\infty = -\frac{1}{e} \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2 T}{\zeta} \left[1 + \left(\frac{d \ln \lambda}{d \ln E} \right)_{E=\zeta} \right] \quad (1$$

où : ζ est l'énergie de Fermi,
k la constante de Boltzmann,
T la température absolue,
e la charge de l'électron,
λ le l. p. m.,
E l'énergie des électrons.

Dans ce travail, j'ai mesuré le pouvoir thermoélectrique relatif φ ent[re] un métal massif : l'argent (A), et une lame mince de cobalt (B). C[e] pouvoir thermoélectrique varie avec l'épaisseur de la lame, et tend ve[rs] celui du métal massif quand la lame est très épaisse. Nous avons v[u] qu'il était positif.

En effet $\Phi_\infty(Ag)$ est positif (40) et $\Phi_\infty(Co)$ est négatif.

Justi et ses collaborateurs (27) (28) ont établi une théorie perfectionnant l'étude de la dépendance en fonction de l'épaisseur, de la conductibilité des lames minces. Ils arrivent à une relation de la forme :

$$\Phi = \Phi_\infty + \Delta\Phi \quad (1$$

où $\Delta\Phi$ est la perturbation imputable à la faible épaisseur de la lam[e] mince.

Justi propose la relation suivante :

$$\Phi_\infty + \Delta\Phi = \Phi = -\frac{1}{e}\frac{\pi^2}{3}k^2\mathrm{T}\left[\frac{1}{\zeta}\left(1 + \frac{dln\lambda}{dln\mathrm{E}}\right) + \frac{dln\psi(\mathrm{E})}{d\mathrm{E}}\right]_{\mathrm{E}=\zeta} \quad (18)$$

dans laquelle la fonction $\psi(\mathrm{E})$ représente le rapport σ/σ_∞ figurant dans l'équation (4). Tous calculs faits, il obtient :

$$\Phi = -\frac{1}{e}\frac{\pi^2}{3}\frac{k^2\mathrm{T}}{\zeta}\left\{1 + \left(\frac{dln\lambda}{dln\mathrm{E}}\right)_{\mathrm{E}=\zeta}\frac{1 - \frac{3}{4k}\left(1 - e^{-k}\right) + \frac{k^3}{8}\mathrm{B}(k) - \left(\frac{1}{4} - \frac{k}{8} + \frac{k^2}{8}\right)e^{-k}}{1 - \frac{3}{8k}(1 - e^{-k}) + \frac{3}{4}\left(k - \frac{k^3}{12}\right)\mathrm{B}(k) - \left(\frac{5}{8} + \frac{k - k^2}{16}\right)e^{-k}}\right\} \quad (19)$$

On remarque en comparant avec notre équation (11), que le coefficient de $\left(\frac{dln\lambda}{dln\mathrm{E}}\right)_{\mathrm{E}=\zeta}$ est égal à α/α_∞.

On obtient donc :

$$\Phi = -\frac{1}{e}\frac{\pi^2}{3}\frac{k^2\mathrm{T}}{\zeta}\left[1 + \left(\frac{dln\lambda}{dln\mathrm{E}}\right)_{\mathrm{E}=\zeta}\frac{\alpha}{\alpha_\infty}\right]. \quad (20)$$

En se reportant à l'équation (15), on peut écrire :

$$\Phi = \Phi_\infty + \frac{1}{e}\frac{\pi^2}{3}\frac{k^2\mathrm{T}}{\zeta}\left(\frac{dln\lambda}{dln\mathrm{E}}\right)_{\mathrm{E}=\zeta}\left(1 - \frac{\alpha}{\alpha_\infty}\right). \quad (21)$$

En définitive, on obtient pour $\Delta\Phi$ la relation suivante, que nous croyons nouvelle :

$$\boxed{\Delta\Phi = \frac{1}{e}\frac{\pi^2}{3}k^2\frac{\mathrm{T}}{\zeta}\left(\frac{dln\lambda}{dln\mathrm{E}}\right)_{\mathrm{E}=\zeta}\left(1 - \frac{\alpha}{\alpha_\infty}\right)} \quad (22)$$

Le facteur $\frac{dln\lambda}{dln\mathrm{E}}$ qui y figure pourra se déduire de la théorie de Bloch. En effet d'après cette théorie (55), la relation entre l'énergie et le libre parcours moyen est de la forme : $\lambda = \mathrm{C^{te}}.\ \mathrm{E}^n$ avec $n = 2$, donc :

$$\frac{dln\lambda}{dln\mathrm{E}} = n.$$

Afin de comparer à leur théorie les résultats expérimentaux qu'ils avaient obtenus avec le plomb et le bismuth, Justi et ses collaborateurs ont construit en fonction de $\lambda/\mathrm{D} = 1/k$ les courbes représentant $\frac{\Phi}{\Phi_\infty}$ (tirées des équations (19) et (16)), pour $n = 1, 2$ et 4. Ils ont ensuite reporté sur le diagramme les points expérimentaux. Nossek (37) a opéré de la même façon pour le potassium. Ces différents auteurs ont remarqué un accord convenable entre l'expérience et les théories, pour des lames d'épaisseur au moins égale à $\lambda/3$. Pour obtenir les points expéri-

mentaux, ils devaient tenir compte du pouvoir thermoélectrique absolu du second métal constituant leur couple de mesure, puisqu'ils ne mesuraient pas directement Φ, mais φ.

J'ai opéré d'une façon différente, afin d'éliminer l'influence du second métal du couple de mesure qui n'était pas parfaitement pur et dont je ne connaissais pas exactement le pouvoir thermoélectrique absolu.

Dans mes mesures, le fil d'argent étant toujours le même, la variation des résultats est due exclusivement à la perturbation introduite par la variation d'épaisseur des lames. On peut exprimer le pouvoir thermoélectrique relatif φ de mes couples Ag-lame mince de cobalt par l'expression :

$$\varphi = \Phi_\infty(\mathrm{Ag}) - \Phi\,(\mathrm{Co}). \tag{23}$$

En faisant intervenir l'équation (17) on tire :

$$\varphi = \Phi_\infty(\mathrm{Ag}) - [\Phi_\infty(\mathrm{Co}) + \Delta\Phi\,(\mathrm{Co})] \tag{24}$$

soit, en tenant compte de (15) :

$$\varphi_\infty - \varphi = \Delta\Phi\,(\mathrm{Co}) = -\Delta\varphi \tag{25}$$

relation dans laquelle ne figurent plus les valeurs relatives à l'argent. On peut écrire :

$$\boxed{\varphi_\infty - \varphi = \Delta\Phi = \frac{1}{e}\,\frac{\pi^2}{3}\,\frac{k^2\mathrm{T}}{\zeta}\,n\left(1 - \frac{\alpha}{\alpha_\infty}\right)} \tag{26}$$

On voit que la valeur théorique de $\Delta\Phi$ peut être comparée directement aux résultats obtenus par l'expérience, puisque c'est φ que l'on mesure directement, et que l'on peut également mesurer φ_∞. C'est cette méthode que j'ai utilisée.

L'expérience donne φ ; on pourrait adopter pour φ_∞ la valeur déterminée sur le fil de cobalt, mais ce cobalt est un peu moins pur que celui des lames minces. Il vaut mieux utiliser les valeurs de φ mesurées sur les lames, en opérant de la manière suivante.

Si $k \gg 1$ on a vu d'après l'équation (12) que :

$$\frac{\alpha}{\alpha_\infty} \simeq 1 - \frac{3}{8k}; \qquad \text{donc} \qquad 1 - \frac{\alpha}{\alpha_\infty} \simeq \frac{3}{8k} = \frac{3\lambda}{8\mathrm{D}}$$

et l'équation (26) devient :

$$\varphi_\infty - \varphi = \frac{1}{e}\,\frac{\pi^2}{3}\,\frac{k^2\mathrm{T}}{\zeta}\,n\,\frac{3\lambda}{8\mathrm{D}}. \qquad (2$$

Si l'on pose :

$$\frac{1}{e}\,\frac{\pi^2}{3}\,\frac{k^2}{\zeta} = \mathrm{C} \qquad (2$$

on obtient :

$$\varphi\mathrm{D} = \varphi_\infty . \mathrm{D} - \frac{3}{8}\mathrm{CT}\lambda n. \qquad (2$$

La courbe représentative de la fonction $\varphi D = f(D)$ est donc une droite de pente φ_∞, que l'on pourra ainsi déterminer, et dont l'ordonnée à l'origine permet, de plus, d'obtenir n si l'on connaît λ, et réciproquement.

La figure 28 montre une telle droite construite à l'aide des points expérimentaux, pour T = 150° C, avec $k > 1$. Sa pente donne pour φ_∞ la valeur 31 μV à 1 μV près, valeur très proche de celle que nous avions mesurée sur le métal massif (32 μV).

La figure 29 permet la comparaison tirée de l'équation (26) entre la valeur expérimentale de $\varphi_\infty - \varphi$ et la valeur théorique de $\Delta\Phi$. Elle représente ces valeurs en fonction de $k = D/\lambda$. Les

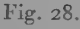


Fig. 28.

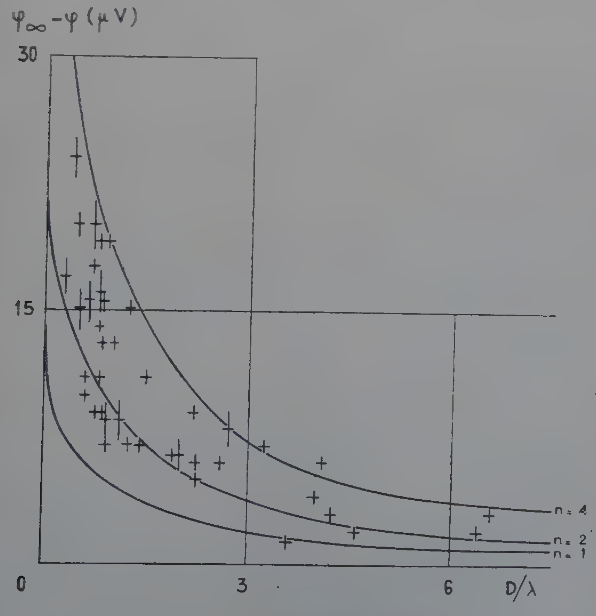


Fig. 29.

points expérimentaux ont été déterminés pour la valeur $\lambda = 100$ Å calculée plus haut, et avec $\varphi_\infty = 31$.

Pour construire les courbes théoriques, il faut déterminer l'énergie de Fermi ζ du cobalt.

On a :

$$\zeta = \zeta_0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\zeta_0} \right)^2 \right],$$

ζ_0 étant l'énergie limite au zéro absolu. Or, à la température qui nous intéresse (423° K), le terme correctif est faible et on peut assimiler à ζ_0.

On a :

$$\zeta = \zeta_0 = \frac{h^2}{2m^*} \left(\frac{3N}{8\pi} \right)^{2/3},$$

N ayant la valeur déduite de l'équation (3), soit $1{,}46\ 10^{23}$.

m^* est la masse apparente de l'électron de cobalt qui vaut 14 m (29)

Dans ces conditions l'énergie de Fermi du cobalt est : $\zeta = 0{,}70$ eV

Cette valeur conduit à $C = 35\ 10^{-9}$ V. deg^{-1}, et pour $T = 423°$ K, on obtient en microvolts :

$$\boxed{\Delta\Phi = 14{,}8\ n \left[1 - \frac{\alpha}{\alpha_\infty} \right]} \qquad (30)$$

L'expression (30) permet de construire les courbes théoriques donnant $\Delta\Phi$ en fonction de D/λ en adoptant pour α/α_∞ les valeurs tirées du tableau VIII et en faisant successivement $n = 1, 2$ et 4.

Sur la figure 29 j'ai reporté les points expérimentaux des lames étudiées, dont les épaisseurs varient de 30 à 660 Å. On remarque que ces points se placent tous entre les courbes $n = 1$ et $n = 4$, les lames les plus fines étant celles qui s'écartent le plus de la courbe $n = 2$: ce qui est conforme aux observations de Justi et Nossek.

Enfin nous avons vu qu'à partir de la droite de la figure 28, il est possible de déterminer n, connaissant C et λ. L'ordonnée à l'origine nous donne ainsi : $n = 2{,}3 \pm 0{,}5$, valeur qui correspond à celle proposée par Bloch ($n = 2$).

CONCLUSION

L'étude des propriétés électriques et thermoélectriques des lames minces de cobalt en liaison avec leur structure nous a montré que la qualité du vide influe beaucoup sur les résultats. Pour éviter l'oxydation, il est nécessaire d'opérer dans un vide poussé, et pour que les résultats soient reproductibles il faut opérer avec une pression ré

duelle qui ait toujours la même valeur. En effet, dans un vide de 10^{-6} mm de Hg, les atomes du gaz résiduel frappent chaque atome métallique à la surface de la lame mince approximativement une fois toutes les quatre secondes. Si le vide est moins bon, les chocs devenant beaucoup plus nombreux, les atomes d'oxygène de l'air oxydent la couche mince et lui font subir une transformation irréversible ; celle-ci se manifeste par des variations très importantes de la résistance et par une augmentation de plusieurs puissances de 10 de la f. é. m. t.

La courbe irréversible $R = f(T)$ du premier échauffement a une allure tout à fait semblable à celle qui a déjà été obtenue pour le fer (56). Pour une lame d' « épaisseur » donnée, cette courbe permet de déterminer la résistance que présenterait une lame d'épaisseur équivalente si elle était condensée sur un support à une température donnée T° C.

L'évolution spontanée des dépôts se révèle différente selon que les lames ont une épaisseur inférieure ou supérieure au libre parcours moyen du cobalt massif, qui, d'après mes mesures est de l'ordre de 100 Å.

Les lames d'épaisseur inférieure à cette valeur présentent les caractères de lames *granulaires* : leur évolution spontanée montre pour leur résistance électrique un coefficient δ positif ; avant recuit à 300° C, le coefficient de température α est négatif. Les lames d'épaisseur supérieure à cette valeur présentent au contraire les caractères de lames *continues* ($\delta < 0$, $\alpha > 0$).

Cependant pour les lames *poreuses*, le coefficient δ peut être positif ou négatif, et même passer successivement de valeurs négatives à des valeurs positives, propriété qui avait déjà été mise en évidence sur l'Ag (41). D'autre part pour les lames à coefficient δ négatif, après un même temps t d'évolution, le rapport R_t/R_0 est d'autant plus voisin de 1 que la lame est plus épaisse.

Il est intéressant de noter que le recuit modifie le signe du coefficient α qui de *négatif* devient *positif* pour mes lames de cobalt, d'épaisseur supérieure à 25 Å. Cette transformation est très nette et, à ma connaissance, n'avait pas encore été signalée. Crittenden (19) spécifie bien que pour le nickel tous ses coefficients α sont positifs après recuit, mais ne les avait pas mesurés avant le recuit.

La valeur de α croît avec l'épaisseur, pour tendre vers la valeur correspondant au métal massif. En utilisant la théorie de Fuchs (22) sur la conductibilité électrique des lames minces, j'ai calculé les valeurs de α/α_∞ en fonction de D/λ, auxquelles j'ai comparé mes valeurs expérimentales. Cette confrontation m'a conduite à vérifier que la valeur de α_∞ déduite de la théorie correspond à la valeur mesurée sur un fil massif de cobalt, et à obtenir pour libre parcours moyen λ du cobalt massif à 150° C la valeur 100 Å. Cependant mes résultats se déduisent

de la théorie de Fuchs dans le cas où tous les électrons sont réfléchis de façon diffuse, ce qui n'est peut-être pas réalisé rigoureusement : cela expliquerait les légers écarts manifestés par certains résultats.

Enfin, le pouvoir thermoélectrique relatif φ du couple fil d'argent-lame mince de cobalt varie avec l'épaisseur des lames. Il varie dans le même sens que l'épaisseur et tend vers une valeur limite φ_∞ ; celle-ci serait donnée par une lame d'épaisseur très grande, et correspond donc à du métal massif.

L'expression mathématique de la variation du pouvoir thermoélectrique relatif ($\Delta\varphi = \varphi - \varphi_\infty$) peut se comparer à la variation $\Delta\Phi = \Phi - \Phi_\infty$ du pouvoir thermoélectrique absolu que l'on peut déduire de la théorie de Justi ; on obtient ainsi $\Delta\Phi = - \Delta\varphi$.

En faisant intervenir α/α_∞ dans la relation de Justi, j'ai obtenu une nouvelle expression de $\Delta\Phi$.

Enfin, la comparaison entre les valeurs expérimentales de $\Delta\varphi$ et ces valeurs théoriques de $\Delta\Phi$ s'est révélée satisfaisante.

Laboratoire de Physique M. P. C.
Faculté des Sciences d'Alger.

BIBLIOGRAPHIE

(1) ARON (A.). — *Congrès Soc. Savantes*, Alger, 1954.
(2) ARON (A.). — *J. Phys. Rad.* (Fr.), 1956, **17**, n° 3, 287.
(3) AZIZ et SCOTT. — *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1955, **30**, n° 4, 10.
(4) AZIZ et SCOTT. — *Canad. J. Physik*, 1957, **35**, 785.
(5) BAYET. — *Physique électronique des gaz et des solides*. Masson, 1958.
(6) BENEL (H.). — *Istambul Univ. Fen. Fak.*, Sér. C, 1954, **19**, 162.
(7) BENEL (H.). — *Istambul Univ. Fen. Fak.*, Sér. C, 1956, **21**, 26.
(8) BENEL (H.). — *Istambul Univ. Fen. Fak.*, Sér. C, 1956, **21**, 261.
(9) BENEL (H.). — *Istambul Univ. Fen. Fak.*, Sér. C, 1957, **22**, 117.
(10) BLANC-LAPIERRE (A.) et PERROT (M.). — *Mémorial Sciences Physiques*, Paris, fasc. 57. Nombreuses références bibliographiques antérieures à 1954.
(11) COLOMBANI. — *Ann. Phys.* (Paris), 1944, **19**, p. 272.
(12) COLOMBANI. — *C. R. Acad. Sc.*, 1946, **223**, 22.
(13) COLOMBANI et HUET. — *C. R. Acad. Sc.*, 1957, **244**, 865.
(14) COLOMBANI et HUET. — *C. R. Acad. Sc.*, 1959, **248**, 380.
(15) COLOMBANI et LAUNEY. — *C. R. Acad. Sc.*, 1957, **245**, 1009.
(16) Colloque sur les propriétés électriques et magnétiques des lames minces. *J. Phys. Rad.* (Fr.), 1956, **17**, 169.
(17) Colloque sur les propriétés optiques des lames minces. *J. Phys. Rad.* (Fr.), 1950, **11**, 305.
(18) CRITTENDEN et HOFFMANN. — *J. Phys. Rad.* (Fr.), 1956, **17**, 179.
(19) CRITTENDEN et HOFFMANN. — *J. Phys. Rad.* (Fr.), 1956, **17**, 220.
(20) DARMOIS (Mme G.). — *Le corps solide*. Paris, 1955.
(21) FELDMANN. — *Ann. Phys.* (Paris), 1955, **10**, 435.

(22) Fuchs. — *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 1938, **34**, 100.
(23) Gorter. — *Progress in low temperature Physics*, vol. **1**, chap. XI, 1955.
(24) Holmes (R. M.). — *Phys. Rev.*, 1923, **22**, 137.
(25) Johnson et Harris. — *Phys. Rev.*, 1933, **44**, 944.
(26) Justi, Kohler et Lautz. — *Z. Nat. Forsch.* (A. Deutsch.), 1951, **6**, 456.
(27) Justi, Kohler et Lautz. — *Z. Nat. Forsch.* (A. Deutsch.), 1951, **6**, 544.
(28) Justi, Kohler et Lautz. — *Naturwiss.*, 1951, **38**, 475.
(29) Kittel. — *Introduction à la physique de l'état solide*. Dunod, 1958.
(30) Lovell. — *Proc. Roy. Soc.*, A, 1936, **137**, 311.
(31) Mayer (H.). — *Physik dünner Schichten*, t. II, Stuttgart, 1955. Nombreuses références bibliographiques.
(32) Mink et Offret. — *J. Phys. Rad.* (Fr.), 1957, **18**, 357.
(33) Mostovetch (N.). — *Ann. Phys.* (Paris), 1953, **8**, 61.
(34) Mott et Jones. — *Properties of metals and alloys*. Oxford, 1936.
(35) Nifontoff. — *Public. Sc. Univ. Alger*, B., 1956, **2**, 295.
(36) Nossek. — *Zeitschr. für Physik*, 1955, **142**, 321.
(37) Nossek. — *Phys. Verhandl.* (Deutsch.), 1958, **2**, n°s 12-13, 213.
(38) Oncescu. — *Stud. Fiz. Roman.*, 1957, **8**, n° 2, 157.
(39) Oncescu. — *Stud. Cerc. Fiz. Roman.*, 1958, **9**, n° 1, 81.
(40) Otter. — *J. Appl. Phys.*, 1956, **27**, 197.
(41) Perrot et Arcaix. — *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **229**, 1139.
(42) Reimer (L.). — *Phys. Verhand.* (Deutsch.), 1957, **8**, n° 4, 98.
(43) Reimer (L.). — *Z. Nat. Forsch.* (A. Deutsch.), 1957, **12**, 525.
(44) Riseman (J.). — *Trans. New York Acad. Sc.*, 1957, **19**, n° 6, 503.
(45) Rouard (P.). — *Mémorial Sciences Physiques*. Paris, fasc. 54.
(46) Sakuraï. — *J. Phys. Rad.* (Fr.), 1956, **17**, n° 3, 274.
(47) Savornin (F.). — *C. R. Acad. Sc.*, 1956, **242**, 1969.
(48) Savornin (F.). — *C. R. Acad. Sc.*, 1957, **245**, 147.
(49) Savornin (F.). — *C. R. Acad. Sc.*, 1958, **246**, 2230.
(50) Savornin (F.). — *C. R. Acad. Sc.*, 1958, **246**, 2866.
(51) Savornin (F.). — *C. R. Acad. Sc.*, 1959, **248**, 2458.
(52) Savornin (F.). — *C. R. Acad. Sc.*, 1959, **248**, 3133.
(53) Savornin (J.) et (F.). — *C. R. Acad. Sc.*, 1955, **240**, 850.
(54) Savornin (J.) et (F.). — *J. Phys. Rad.* (Fr.), 1956, **17**, n° 3, 283.
(55) Sommerfeld (A.) et Bethe. — *Handb. der Physik*, 1933, **24**, 2e vol., 525.
(56) Surhmann et Berndt. — *Zeitsch. für Physik*, 1940, **115**, 17.
(57) Trillat. — *Congrès de microscopie électronique*, Toulouse, 1955, C. N. R. S.
(58) Tunakan. — *Istambul Univ. Fen. Fak.*, Sér. C, 1956, **21**, 16.
(59) Tunakan. — *Istambul Univ. Fen. Fak.*, Sér. C, 1957, **22**, 139.
(60) Wright. — *Semi-conductors*. Londres, 1950.

Imprimé avec les *Annales de Physique*. *Le Gérant* : G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1960, 3e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 3380, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 4151. — 9-1960.

LA RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ÉLECTRONIQUE ET SON APPLICATION A L'ÉTUDE DE QUELQUES PHÉNOMÈNES PHYSICO-CHIMIQUES [1]

Par JEAN ROCH

INTRODUCTION

L'étude de la résonance paramagnétique électronique a bénéficié, au cours de ces dernières années, des progrès considérables accomplis dans les différents domaines de l'électronique et, en particulier, en hyperfréquences. Elle est ainsi susceptible de fournir une contribution appréciable à l'étude de nombreux phénomènes physico-chimiques faisant intervenir, à un moment quelconque de leur évolution, des groupements paramagnétiques :

— évolution de corps paramagnétiques donnant des substances inertes ;
— formation de radicaux libres intermédiaires dans certaines réactions ;
— irradiations de nombreuses substances, etc.

C'est avec l'intention de contribuer à de telles études que nous avons construit un spectromètre à R. P. E., dans la bande des 3 cm, puis amélioré sa sensibilité après l'étude de quelques paramètres importants.

Certains problèmes posés par les catalyseurs au vanadium nous ont conduit à l'étude du sulfate de vanadyle et des oxydes de vanadium, qui ont sur les catalyseurs l'avantage d'être des composés définis. Enfin, nous avons envisagé l'action du rayonnement γ sur quelques substances telles que verre, plexiglas, chlorure de polyvinyle.

(1) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences physiques et soutenue le octobre 1960 devant la Commission d'examen.

Les résultats obtenus avec les composés du vanadium nous ont incit à effectuer une comparaison entre susceptibilité transversale HF, déter minée par la R. P. E. et susceptibilité longitudinale statique ; c'es ainsi que nous avons été conduit à la mesure des susceptibilités d quelques corps paramagnétiques en fonction de la température.

Le plan de notre exposé sera le suivant :

Chapitre premier. — Principe de la résonance paramagnétique.

Chapitre II. — Détection de la R. P. E.

Chapitre III. — Réalisation du spectromètre à R. P. E.

Chapitre IV. — Mesure de susceptibilités longitudinales statiques

Chapitre V. — Etude de quelques sels et oxydes de vanadium.

Chapitre VI. — Etude de quelques substances irradiées.

CHAPITRE PREMIER

Principe de la résonance paramagnétique électronique.

Historique. — La résonance paramagnétique électronique (o R. P. E.) a été observée pour la première fois par Zavoïsky (1945-194 en U. R. S. S. Cette découverte a été suivie d'un rapide développ ment, tant au point de vue des techniques que de celui des application physico-chimiques, où la R. P. E. vient confirmer et préciser les résu tats acquis par l'étude du paramagnétisme statique.

Caractéristiques des substances paramagnétiques. — On rencon trera la R. P. E. dans les substances dont atomes, molécules ou io possèdent un moment angulaire résultant non nul, donc un mome magnétique. Un champ magnétique extérieur crée un dédoubleme par effet Zeeman des niveaux d'énergie et les transitions de R. P. E. situent entre les sous-niveaux magnétiques ainsi formés ; elles corre pondent aux règles de sélection : $\Delta J = 0$, $\Delta L = 0$, $\Delta M_J = \pm 1$. O rencontrera ce phénomène, non seulement dans les corps contenant u atome ou ion à couche incomplète (groupe des terres rares, métaux transition), mais aussi chaque fois que la substance contiendra d électrons célibataires, même si, au point de vue statique, ce param gnétisme est caché par le diamagnétisme des atomes environnan (radicaux libres, défauts de cristaux).

Enfin les corps paramagnétiques se distinguent des ferro et antiferr

magnétiques par le faible couplage existant entre ces moments, d'où il résulte une largeur de raie plus faible : par exemple, 2,7 gauss pour le diphényl-picryl-hydrazyl (radical libre), 100 gauss pour le sulfate de vanadyle (paramagnétique), contre 500 et 1 000 gauss dans certaines ferrites.

Condition de résonance. — Un niveau J est scindé, en présence d'un champ magnétique, en différents sous-niveaux correspondant aux variations d'énergie :

$$\Delta E = M_J g \beta H_0$$

où M_J est le nombre quantique magnétique, pouvant varier de $+J$ à $-J$ par valeurs entières ou demi-entières.

β est le magnéton de Bohr.

g est un facteur dépendant de la nature du moment résultant, valant 1 pour un moment purement orbital, 2,0023 pour un moment de spin pur (cas en particulier des radicaux libres et des centres F), des valeurs plus ou moins complexes dans les autres cas. Si le couplage obéit aux règles de Russel Saunders, on peut exprimer g en fonction des nombres quantiques définissant le niveau :

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}.$$

Les transitions permises en R. P. E. correspondant à la règle de sélection $\Delta M_J = \pm 1$, la condition de résonance, entre le champ statique H_0 et la fréquence ν_0 du champ *r.f* est donc :

$$h\nu_0 = g\beta H_0$$

que l'on peut exprimer en valeurs numériques :

$$\nu_{0\,\text{MHz}} = 1.4\, g H_0 \text{ gauss.}$$

Cette condition de résonance indique les valeurs relatives pour lesquelles l'interaction entre le champ *r.f* et la substance est la plus forte, en l'absence de tout autre effet que la présence du champ directeur H_0. Mais différentes circonstances interviennent pour rendre le phénomène plus complexe, en multipliant le nombre de raies élémentaires d'une part, en donnant une certaine « largeur » à ces raies, d'autre part.

Structure des raies. — Les électrons responsables de la R. P. E. ne sont pas libres, mais situés au voisinage d'un ou plusieurs noyaux atomiques, au sein d'une substance amorphe ou cristallisée. Le champ cristallin, de nature électrostatique, d'intensité variable, dont la symétrie est déterminée par la nature de la maille cristalline, peut provoquer une décomposition des niveaux, faisant apparaître une structure fine (groupe du fer, terres rares). Les noyaux caractérisés par le nombre

quantique I, créent un champ magnétique local pouvant prendr 2I + 1 valeurs différentes, d'où résulte une structure hyperfine ave 2I + 1 raies régulièrement espacées et dont l'amplitude relative peu être calculée d'après la probabilité d'existence des noyaux dans les état correspondants.

Largeur de raie. — Différentes actions perturbatrices intervienner pour élargir les niveaux d'énergie et, par suite, la raie de transition Ce sont :

— l'interaction spin réseau caractérisée par le temps de relaxation T_1
— l'interaction spin-spin caractérisée par le temps de relaxation T_2
— l'interaction d'échange, due au recouvrement des orbites de diffe rents électrons et qui provoque un rétrécissement de la raie.

A ces causes intrinsèques au phénomène vient s'ajouter une largeu instrumentale pouvant provenir d'une inhomogénéité du champ ou d recouvrement des structures.

Représentation du phénomène par une susceptibilité transver sale (7). — Les résultats énumérés jusqu'ici font appel à une descriptio du phénomène à l'échelle microscopique du moment électronique. Il e possible de se représenter macroscopiquement l'interaction de la sub stance paramagnétique et de l'énergie *r.f*.

Définition de la susceptibilité transversale. — Soit un échantillon soum à un champ directeur H_0, un champ *r.f* de pulsation ω, perpendicu laire à H_0 et d'amplitude $(2H_1)$ (nous prenons la notation $2H_1$ de faço à pouvoir décomposer ce champ sinusoïdal en deux composants circu laires d'amplitude H_1).

Il prend un moment dont la valeur en projection dans un plan pe pendiculaire à H_0 est $2M_\perp$.

On peut définir une susceptibilité transversale *r.f*, notée $\chi_\perp$, par relation :

$$2M_\perp = \chi_\perp(2H_1).$$

Cette définition est absolument analogue à celle utilisée pour les su ceptibilités longitudinales statiques et l'on a, d'ailleurs, pour la comp sante du moment parallèle à l'axe oz qui porte le champ directeur H_0

$$M_{\|} = \chi_{\|}H_0.$$

La susceptibilité tranversale *r.f* ainsi définie jouit d'un certain nomb de propriétés analogues à celles de la susceptibilité longitudina statique, mais s'en distingue essentiellement par des phénomènes d saturation.

Susceptibilité complexe. — $\chi_\perp$ ainsi défini est un nombre complexe qui peut être mis sous la forme :

$$\chi_\perp = \chi'_\perp + j\chi''_\perp$$

où $\chi'_\perp$ et $\chi''_\perp$ sont des fonctions de H_0 et ω. En général d'ailleurs pour l'étude de la R. P. E. (soit en théorie, soit en pratique), on maintient l'une de ces variables fixe (H_0 ou ω) et $\chi'_\perp \chi''_\perp$ ne sont des fonctions que d'une seule variable.

$\chi'_\perp$ correspond à la dispersion, c'est-à-dire à la variation de $|M_\perp|$ avec H_0 et ω.

$\chi''_\perp$ correspond à l'absorption. L'énergie moyenne du moment dans ce système de champs varie, il y a absorption, à partir de l'onde incidente *r.f*, d'une puissance $P = \frac{1}{2}\omega(2H_1)^2\chi''_\perp$.

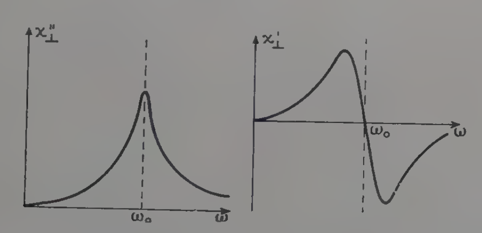


Fig. 1. — $\chi'_\perp$ et $\chi''_\perp$ en fonction de ω.

Loi de Curie. — Nous verrons que les fréquences employées pour le hamp *r.f* sont au maximum de l'ordre de 10^{10} à 10^{11} hertz, en tout as bien inférieures aux fréquences des chocs dus à l'agitation thermi-ue. Il s'ensuit que, quand on étudie l'effet de la température, la ariation de polarisation magnétique est bien trop lente pour entrer en igne de compte, c'est-à-dire que $\chi_\perp$ peut être considéré comme statique is-à-vis des chocs thermiques et traité comme la susceptibilité longitu-inale. La variation en fonction de la température est donc la même :

$$\chi_\perp = \frac{N}{3kT}\mu^2,$$

N, nombre de moments par gramme ou par centimètre cube suivant ue $\chi_\perp$ se rapporte à l'unité de masse ou de volume,

μ = moment magnétique élémentaire.

C'est l'expression de la loi de Curie, qui indique un procédé pour ugmenter la sensibilité de la méthode de R. P. E., refroidir le plus ossible, en pratique opérer chaque fois que ce sera possible à la tem-érature de l'azote liquide, sinon de l'hydrogène ou de l'hélium.

Relations de Kramers-Kronig. — Ces relations entre dispersion e absorption nécessitent une seule hypothèse : l'équation différentiell reliant $\vec{M}$ et $\vec{H}$ est linéaire. Elles s'écrivent, avec $\chi_\perp'$ et $\chi_\perp''$ fonction de ω seul (champ magnétique directeur H_0 constant) :

$$\chi_\perp'(\omega) = \frac{2}{\pi}\int_0^\infty \frac{\omega\chi_\perp''(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2}\,d\omega$$

$$\chi_\perp''(\omega) = -\frac{2}{\pi}\int_0^\infty \frac{\omega_0\chi'(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2}\,d\omega$$

où ω_0 est la pulsation correspondant à la fréquence de résonance.

Saturation. — C'est ici qu'apparaît la distinction essentielle entre le susceptibilités longitudinale et transversale. Alors que pour la suscep tibilité statique, il est exceptionnel de rencontrer la saturation, sauf au basses températures, celle-ci apparaît lorsqu'on étudie la susceptib lité *r.f* pour une valeur du champ *r.f* H_1, très variable d'un produit un autre et suivant l'état physique (solide ou liquide) de l'échantillon.

On peut avoir une image classique, mais très simplifiée, de cett saturation, en assimilant le moment électronique à un gyroscop aimanté. Au lieu de considérer une multitude de tels gyroscopes élé mentaires, pour introduire les temps de relaxation T_1 et T_2, temp nécessaires pour que les gyroscopes, dont les positions en l'absence d champ sont réparties au hasard, précessent autour du champ direc teur $\vec{H_0}$ ($M_{\parallel} = M_0$, mais $M_\perp$ est nul statistiquement), puis se rangent e projection dans le plan perpendiculaire ($M_{\parallel} = M_0$, $M_\perp \neq 0$), on peu utiliser la théorie de Bloch, afin d'obtenir les relations :

$$\chi_\perp' = \frac{1}{2}\chi_{\parallel}\omega_0 T_2 \frac{T_2(\omega_0 - \omega)}{1 + T_2^2(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}$$

$$\chi_\perp'' = \frac{1}{2}\chi_{\parallel}\omega_0 T_2 \frac{1}{1 + T_2^2(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}$$

avec :

$$\gamma = \frac{\omega_0}{H_0} = g\frac{e}{2mc}.$$

Ces équations traduisent bien l'aspect du phénomène. En particulie dans le domaine linéaire ($\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2$ négligeable), $\chi_\perp''$ est une courbe e cloche du type de Lorentz et dont la demi-largeur à mi-hauteur e $\Delta\omega = \frac{1}{T_2}$ (ou encore transposé en champ magnétique $\Delta H_0 = \frac{1}{\gamma T_2}$ D'autre part, on peut définir le « seuil de saturation » comme la vale de H_1 pour laquelle $\chi_\perp''(\omega_0)$ est divisé par 2, c'est-à-dire :

$$H_1 = \frac{1}{\gamma\sqrt{T_1 T_2}} = \frac{1}{\sqrt{\gamma T_1}} \quad \frac{1}{\sqrt{\gamma T_2}}\cdot$$

Enfin ces équations restent valables si H_0 (ou ω_0) au lieu d'être fixés, arient en fonction du temps, à condition que le temps τ mis à balayer a raie soit très supérieur aux temps de relaxation ($\tau \gg T_1 \geqslant T_2$). C'est e principe du « balayage lent » de la raie, qui est le mode de détection e plus utilisé.

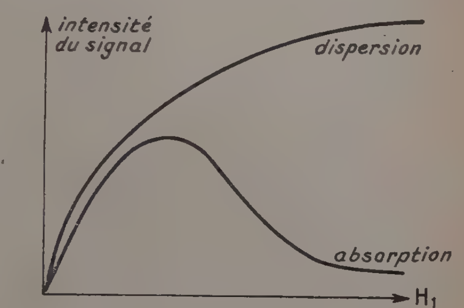


Fig. 2. — Saturation de $\chi''_{\perp}$.

CHAPITRE II

Détection de la résonance paramagnétique électronique.

Choix de la fréquence. — Pour cette discussion, nous allons consiérer le cas simple et assez fréquent (radicaux libres en particulier) 'une résonance de spin, c'est-à-dire g très voisin de 2. La condition de ésonance est alors :

$$\nu_{0\,\text{MHz}} = 2{,}8\,H_{0\,\text{gauss}}.$$

Exemples numériques :

$H_0 = 0{,}2$ gauss composante horizontale du champ magnétique terrestre	$\nu_0 \simeq 600$ kHz moyenne fréquence
$H_0 = 10$ gauss	$\nu_0 \simeq 30$ MHz haute fréquence
$H_0 = 3\,000$ gauss	$\nu_0 \simeq 9$ kMHz hyperfréquences bandes X (ondes centimétriques)

Pour justifier le choix de la fréquence utilisée, nous allons montrer ue la sensibilité de la méthode croît comme le carré de la fréquence de ésonance.

En effet, entre les deux sous-niveaux magnétiques considérés, peu-

vent exister des transitions d'excitation (absorption de l'onde $r.f$) o d'émission, en nombres proportionnels aux populations des deu niveaux. On observe en définitive des transitions d'absorption dont nombre dépend de la différence de population, donnée par la formu de Langevin-Brillouin :

$$\Delta N = \frac{N}{2J+1} \cdot \frac{h\nu}{kT}.$$

De plus, l'énergie entre les deux sous-niveaux est $h\nu$; l'énerg totale absorbée est donc proportionnelle à $(h\nu)^2$.

Une autre raison intervient d'ailleurs. En choisissant $\nu_0 = 30$ MH nous aurions un champ directeur de 10 gauss et il serait impossib d'étudier des raies de largeur supérieure à 10 gauss, cas fréquent da les études que nous avons effectuées.

Nous avons donc choisi de monter un spectromètre dans la bande des hyperfréquences, correspondant à une longueur d'onde de l'ord de 3 cm et une fréquence pouvant varier de 9 à 10 000 MHz environ.

Aperçu des méthodes non radioélectriques. — On peut class tout d'abord les méthodes de détection en deux grandes catégories, l unes étudiant la modification de la substance, les autres faisant inte venir la modification subie par l'onde radioélectrique.

Nous ne ferons que citer les principales méthodes entrant dans première catégorie, car elles font appel à des techniques entièreme différentes de celles que nous utiliserons. Ce sont :

— les méthodes calorimétriques ;

— les méthodes de jet (ou cinétiques) dont le principe est une appl cation directe de l'expérience de Stern et Gerlach (Rabi, 1930-1938).

Méthodes radioélectriques. — La substance paramagnétique étudier est placée dans un circuit résonant en un point où le cham magnétique HF est maximum. Le tout est placé dans le champ dire teur H. Si on accorde la cavité en absence de résonance, on peut caractériser par son admittance :

$$G = \frac{1}{R} = \frac{Q}{L\omega}.$$

En présence de la substance placée dans les conditions de résonanc celle-ci devient :

$$Y = G(1 - j4\pi k Q\chi).$$

k est un coefficient appelé coefficient de remplissage, qui permet tenir compte du fait que la substance ne remplit pas en général cavité entière.

χ est la susceptibilité transversale complexe $\chi_\perp$. Nous ne préciseron plus par la suite $\chi_\perp$, sauf lorsqu'il pourrait y avoir confusion.

Q est le coefficient de surtension du circuit.

On introduira Y_0, l'admittance caractéristique de la ligne conduisant u circuit et $\alpha = \frac{Y_0}{G}$ coefficient de couplage du circuit à la ligne, pour valuer le coefficient de réflexion du circuit :

$$\Gamma = \frac{Y_0 - Y}{Y_0 + Y} = \frac{\alpha - 1 + j4\pi k Q\chi}{\alpha + 1 - j4\pi k Q\chi}.$$

l y a donc production d'ondes stationnaires dans la ligne et la mesure lu TOS et de la position des maxima et minima permettrait l'étude le χ. Mais on disposerait d'un signal faible et il est préférable d'utiliser un dispositif de couplage permettant de recueillir la plus grande partie le la puissance réfléchie fig. 3).

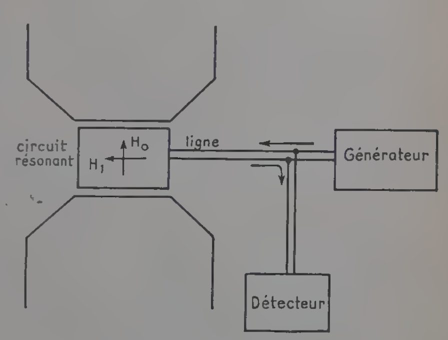


Fig. 3. — Couplage directif.

Si P_0 est la puissance incidente, la puissance reçue par e détecteur sera de la forme :

$$P = AP_0\Gamma\Gamma^*$$

où A est un coefficient dépendant du système assurant le couplage. En exprimant $\chi = \chi' + j\chi''$ et en supposant les termes en χ'^2 et χ''^2 négligeables, ce qui est en général le cas, sauf pour α voisin de 1, on obtient l'expression e la puissance détectée :

$$P = AP_0\left[\left(\frac{\alpha - 1}{\alpha + 1}\right)^2 + 16\pi k Q\chi'' \frac{\alpha(\alpha - 1)}{(\alpha + 1)^3}\right].$$

Le détecteur travaillera en général dans la région quadratique de sa aractéristique. Le signal reçu sera proportionnel à P. En réalité, il audra ajouter un terme P′ correspondant au bruit de l'ensemble détec- eur.

Cette formule fait apparaître les trois termes suivants :

— un terme signal $AP_0 \times 16\pi k Q \frac{\alpha(\alpha - 1)}{(\alpha + 1)^3}\chi''$ qui permet l'étude de absorption (on pourrait mettre en évidence la dispersion avec un cir- uit désaccordé) ;

— un terme bruit proportionnel à la puissance de la source $r.f$ $P_0\left(\frac{\alpha - 1}{\alpha + 1}\right)^2$ (bruit de fond dû au générateur et au cristal) ;

— un terme bruit indépendant de la puissance $r.f$ P′ (en provenance e la détection).

Discussion de la sensibilité. — Pour discuter la relation donnant l' signal détecté et qui s'écrit :

$$P = AP_0\left(\frac{\alpha - 1}{\alpha + 1}\right)^2 + AP_0 16\pi k Q \chi'' \frac{\alpha(\alpha - 1)}{(\alpha + 1)^3} + P',$$

nous devrons distinguer deux cas, suivant que l'on peut admettre o non que χ'' est indépendant de P_0, c'est-à-dire que l'on est dans l région linéaire ou dans le domaine de saturation de l'absorption.

Domaine linéaire (13). — *a)* Si le bruit de fond dû au générateur es négligeable par rapport au signal, on aura intérêt à augmenter c dernier, pour pouvoir négliger entièrement le bruit de fond dû a détecteur. Il faudra donc avoir :

la puissance incidente aussi grande que possible ;

le coefficient $kQ\frac{\alpha(\alpha - 1)}{(\alpha + 1)^3}$ maximum.

On rendra Q maximum en choisissant un bon circuit résonant. Il n sera pas toujours possible de jouer sur k car le coefficient de remplis sage est souvent déterminé par la nature et les dimensions de l'échan tillon. Enfin l'étude de la fonction $\frac{\alpha(\alpha - 1)}{(\alpha + 1)^3}$ montre la présence d 2 maxima pour $\alpha = 2 \pm \sqrt{3}$.

b) Si le bruit de fond dû au générateur est prépondérant par rappo à celui du système détecteur, il est bien évident que l'augmentati de P_0 n'apportera aucun avantage. Il faut donc, dans ce cas, considér le rapport $\frac{\text{signal}}{\text{bruit}}$ qui est proportionnel à $kQ\frac{\alpha}{\alpha^2 - 1}$. Et l'on devrait choisi avec k et Q maximum, $\alpha = 1$. Mais ceci est un cas limite et si $\alpha =$ nos hypothèses ne sont plus valables. Le bruit dû au klystron ten vers 0 et ne peut plus être supérieur au bruit du récepteur. Les mesur montrent que dans ce cas il faut composer les bruits dus au klystron au récepteur.

Approche de la saturation. — Dans ce deuxième cas, les conclusions d paragraphe précédent, concernant les fonctions de α, restent valable Seules sont à revoir celles concernant la puissance incidente P_0.

a) Si le bruit dû au générateur est négligeable, il faut rendre max mum la quantité $P_0\chi''$ proportionnelle à $\eta_1 = \frac{H_1^2}{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}$ à la résonanc Lorsque H_1 augmente, avec la puissance incidente, on atteint u valeur asymptotique $\frac{1}{\gamma^2 T_1 T_2}$ Il y a donc intérêt à accroître P_0, mais partir d'une certaine valeur, le gain sur le signal est faible.

b) Si le bruit du générateur est prépondérant, P_0 n'intervient plus. e rapport signal/bruit est proportionnel à χ'' soit à $\eta_2 = \frac{1}{1+\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}$ qui annule pour H_1 infini.

En conclusion, nous devrons, lors de la construction du spectro- ètre, réaliser les conditions suivantes :

— fort coefficient de surtension Q (choix du circuit résonant) ;
— adaptation du coefficient de couplage α (adaptation de la cavité) ;
— diminution du bruit (détection synchrone en BF, puis FI) ;
— adaptation de la puissance incidente.

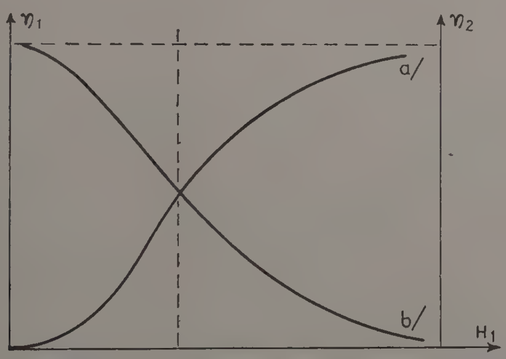


Fig. 4. — Influence de la puissance, dans le cas de la saturation.

) Si le bruit dû au générateur est négligeable.
) Si le bruit dû au générateur est prépondérant.

Balayage de la raie. — Nous avons vu comment, pour un couple e valeurs (H, ω), la puissance détectée permettait de connaître le oefficient d'absorption χ''. Pour tracer la courbe d'absorption il existe lors deux possibilités :

— maintenir le champ magnétique directeur constant et faire varier a fréquence du générateur, de part et d'autre de la valeur correspon- ant à la condition de résonance ;

— maintenir la fréquence constante, soit ω_0 fixe et faire varier le hamp magnétique de part et d'autre de la valeur H_0 définie par cette ıême relation. On choisit en général cette dernière solution comme tant plus commode. Il est facile de voir, en effet, que la modification e fréquence nécessite le plus souvent un réajustement du circuit réso- ant contenant la substance, celui-ci devant toujours rester accordé.

Tracé point par point. — Pour des signaux suffisamment intenses e des raies assez larges il est possible de déterminer, pour chaque valeu du champ H, l'intensité du signal détecté et de tracer ainsi, point pa point, la courbe de résonance. Ceci est peu utilisé en R. P. E., le conditions initiales n'étant que fort rarement satisfaites.

Tracé à l'oscillographe cathodique. — On superpose à un champ magné tique fixe H″ un champ alternatif BF de fréquence N′, d'amplitude H′ Le champ directeur varie donc au cours du temps, très lentement pa rapport aux fréquences intervenant dans le phénomène de résonanc (fréquence de précession, chocs thermiques, temps de relaxation) :

$$H = H'' + H' \sin 2\pi N' t.$$

Fig. 5. — Tracé de la courbe d'absorption à l'oscillographe.

Le signal reçu est donc modulé à la fréquence 2N′ et son amplitud suit la courbe d'absorption ; le signal convenablement amplifié e envoyé sur les plaques de déflexion verticale d'un oscillographe, tand que la déviation horizontale est assurée par une tension de fréquence N convenablement déphasée. Il est ainsi possible d'étudier sur l'écran e de photographier la courbe d'absorption. On peut faire varier indépen damment la valeur moyenne du champ magnétique et la large explorée. Mais l'amplificateur doit, sous peine de déformation de courbe, posséder une large bande passante et il s'ensuit un bruit ass important. De plus, l'amplitude H′ doit être supérieure à la largeur d la raie étudiée et il est difficile d'obtenir, sans vibration, des amplit des H′ de plus d'une centaine de gauss. En conclusion, cette méthod rapide et simple, sera réservée à des raies assez intenses et étroites.

Détection synchrone. — Si le champ magnétique directeur, constit comme précédemment, varie très faiblement autour de la valeur H″, va en résulter un signal alternatif à la même fréquence N′ et do

mplitude sera, en première approximation (pour H′ très faible devant largeur de raie) proportionnelle à la dérivée de la courbe d'absorp- n comme le montre la fi- ire 6.

On pourra amplifier ce si- ıal grâce à un amplificateur lectif accordé sur la fréquence ; puis, dans un détecteur nchrone, on le détectera par pport à un signal de référence fréquence N′ ; le bruit sera nsidérablement réduit, grâce la faible bande passante de mplificateur sélectif et à la nstante de temps du détec- ır synchrone.

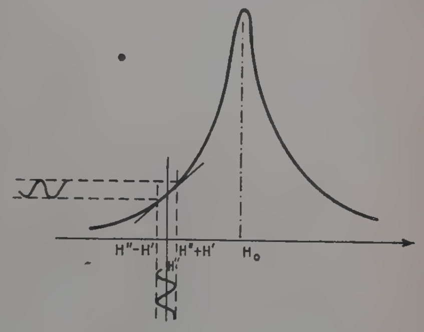


Fig. 6. — Forme du signal en détection synchrone.

On obtient donc un signal ıtinu proportionnel à la dé- ée de la courbe d'absorption. En modifiant très lentement par rapport a fréquence N′ et à la constante de temps du détecteur la valeur oyenne H″, de part et d'autre de la résonance H_0, on peut obtenir âce à un inscripteur le tracé de cette dérivée.

Le principal inconvénient de cette méthode est qu'elle demande pour tracé un temps de l'ordre de plusieurs minutes, ce qui impose donc :

— une grande stabilité dans le temps du montage ;

— une concentration de centres paramagnétiques constante ou ne riant que très lentement avec le temps.

En particulier, il sera difficile de l'utiliser pour des études de ciné- ue.

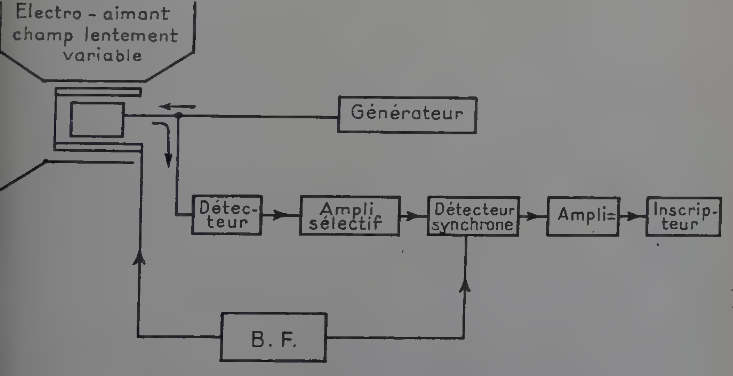


Fig. 7. — Tracé de la dérivée de la courbe d'absorption en détection synchrone.

Conclusion. — En conclusion et en excluant le cas du tracé point pa point peu utilisé, nous disposerons de deux types d'appareillage répon dant à des caractéristiques et des emplois différents :

— le tracé à l'oscillographe, pour des raies assez intenses, de largeu faible ou moyenne ($\leqslant 30$ gauss) ;

— la détection synchrone, de meilleure sensibilité, convenant mêm à des raies très larges, mais ne s'appliquant qu'à des substances para magnétiques stables.

CHAPITRE III

Réalisation du spectromètre à R. P. E.

Nous avons construit tout d'abord un spectrographe du type cla sique décrit par Mlle Berthet (2) et M. Uebersfeld (21), avec cependa quelques modifications, su tout dans la conception de cavité et de son couplage a guide. Puis nous avons che ché à perfectionner cet app reillage, et à augmenter s sensibilité, en particulier e utilisant une détection sy chrone.

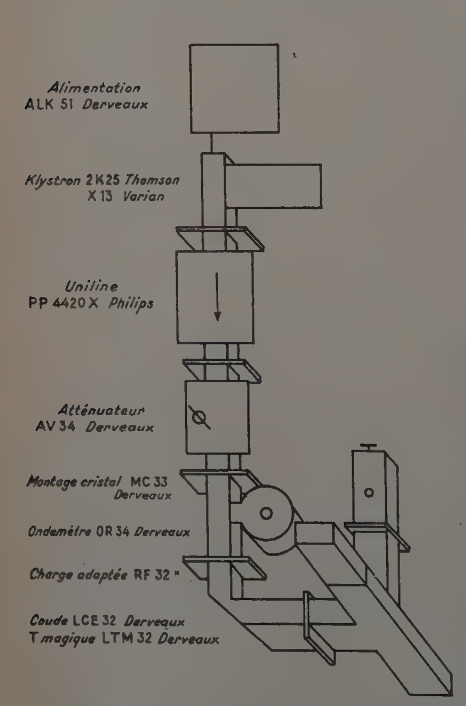


Fig. 8. — Ensemble du générateur dans la bande X.

Appareil initial. — Le bl diagramme de celui-ci co respond à la figure 5. Il co prend les éléments suivants

Éléments hyperfréquences. — Le *générateur* est un kly tron fonctionnant dans bande X, deux modèles aya été utilisés concurremment

— type Thomson-Houst 2 K 25 dans un montage kly tron adaptable Derveaux,

— type Varian X 13 à sor directe sur guide.

Les diverses tensions néce saires à l'alimentation de c

tubes sont fournies, respectivement, par des alimentations stabilisées Derveaux et Ferisol. La puissance de sortie peut atteindre 40 mW, mais est le plus souvent voisine de 20 mW.

Un guide d'onde unidirectionnel à ferrite (« uniline ») Philips assure le découplage du klystron vis-à-vis de la charge. Enfin un atténuateur variable et un ondemètre à cavité cylindrique Derveaux complètent ce générateur (fig. 8).

Le *détecteur* est constitué par un cristal Sylvania IN 23 C, dans une monture cristal Derveaux ou Philips. Ce détecteur travaillant presque toujours à faible niveau, nous pouvons admettre que le signal est proportionnel à la puissance HF reçue (2).

En ce qui concerne le *système de couplage directif* permettant d'envoyer la puissance HF sur la cavité, d'une part, et de recueillir la puissance HF réfléchie par cette cavité d'autre part, nous avons expérimenté les deux systèmes proposés par Mlle Berthet et M. Uebersfeld, c'est-à-dire un T magique (Derveaux), ou un coupleur directif à 6 dB. (Amep), et nous avons constaté un résultat équivalent, à la valeur numérique près du coefficient A introduit précédemment et qui vaut $\frac{1}{4}$ pour le T magique, $\frac{3}{16}$ pour le coupleur directif 6 dB.

Nous avons utilisé différentes *cavités*, du type TE_{102}, constituées par une portion de guide rectangulaire standard, en cuivre ou laiton, et différant entre elles par la constitution des deux cloisons isolant cette portion de guide (fig 9).

— L'extrémité située du côté du générateur doit permettre le couplage de la cavité au guide. Il est possible, soit de souder une plaquette de cuivre dans laquelle est percé le diaphragme de couplage, soit de serrer le dit diaphragme entre deux brides à piège (ce qui permet, en modifiant le diamètre d de ce diaphragme, de faire varier le coefficient de couplage α).

— L'extrémité opposée au fond de la cavité, peut être soudée, ou constituée par un piston de court-circuit réglable, ce qui permet d'amener la cavité à la résonance, pour une fréquence quelconque.

Nous avons mesuré le coefficient de surtension de ces cavités de la façon suivante : le klystron est modulé en fréquence de façon à couvrir le mode. La cavité est utilisée comme discriminateur. Le signal fourni par le cristal détecteur, fonctionnant en détection quadratique, est envoyé sur un oscillographe, où s'inscrit la courbe $p = f(N)$. Puis on modifie l'accord de l'ondemètre de façon que son pic de résonance, beaucoup plus aigu que celui de la cavité, se place à mi-hauteur de la courbe de résonance, d'un côté, puis de l'autre. Il reste à utiliser la courbe d'étalonnage de l'ondemètre et la formule $Q = \frac{N}{\Delta N}$.

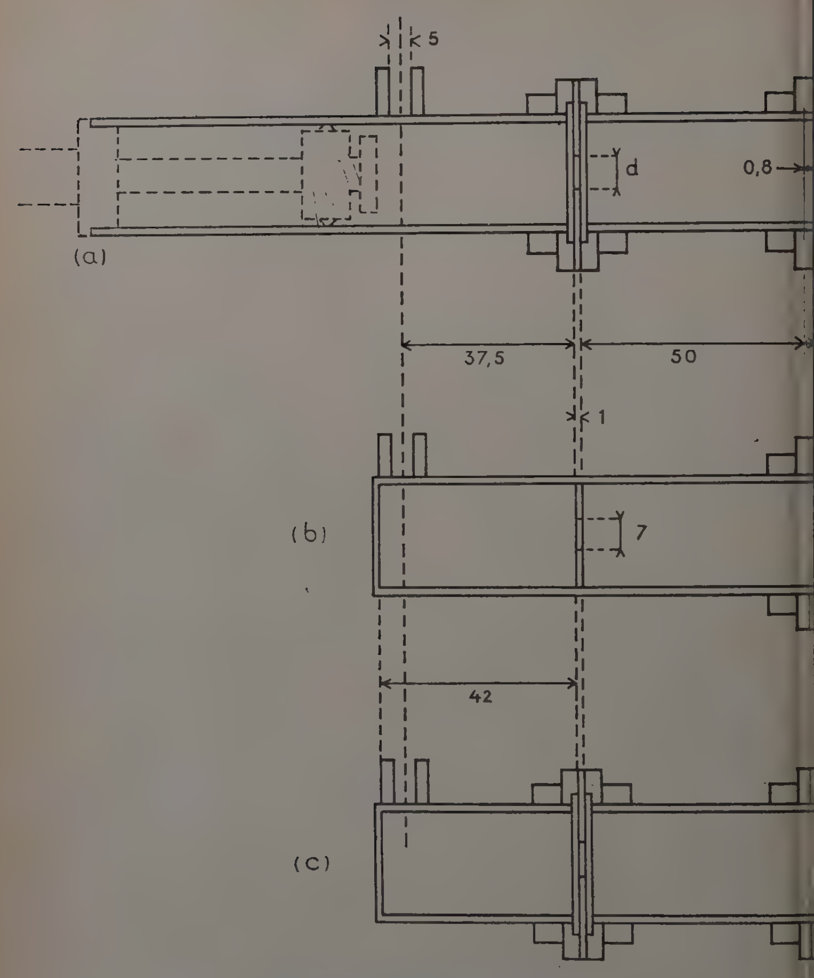


Fig. 9. — Schéma des cavités ;
guide RG 52/U ; brides UG 40/U.

Les résultats obtenus, pour un même diaphragme de diamètre 7 mm ont été les suivants (13) :

cavité	(*a*)	(*b*)	(*c*)
fond.	piston cc	soudé	soudé
diaphragme. . . .	variable	soudé	variable
Q	1 150	1 180	1 490

Le calcul théorique (11) du facteur de surtension d'une telle cavité nne une valeur de l'ordre de 3 000, sur laquelle il faut admettre une ute de 20 p. 100 due à l'état de surface. On devrait donc pouvoir teindre la valeur de 2 500 environ. Les écarts sont dus, d'une part à présence du tube support du produit, d'autre part à la nature du nd et du diaphragme, enfin à l'état de la surface qui n'est pas dorée.

Montages électroniques. — Nous avons choisi, pour des questions de mmodité, *une frequence BF de balayage* de 50 Hz (secteur) ou de o Hz (alternateur entraîné par moteur triphasé). Un autotransforma- ur permet de fournir aux bobines de balayage un courant variant de à 150 mA, correspondant à des amplitudes de balayage continûment riables entre 0 et 400 gauss.

Un deuxième autotransformateur, suivi d'un déphaseur du type RC, rmet le balayage horizontal de l'oscillographe Ribet-Desjardins pe 267. Le déphaseur est nécessaire pour assurer un balayage en ase avec les variations du champ magnétique, donc une superposi- n des signaux de R. P. E. à l'aller et au retour du spot.

L'*amplificateur* BF à large bande comprend :

— un préamplificateur à deux étages, constitués par deux 1/2 ECC 83. in d'éliminer au maximum le ronflement de ces deux tubes on uti- e une haute tension stabilisée (qui permet d'autre part un gain nstant) et surtout un chauffage des tubes en continu : batterie d'accu- ulateurs au plomb 6 V-90 Ah tout d'abord, puis alimentation conti- e stabilisée à transistors, 6 V-5 A,

— l'amplificateur vertical alternatif de l'oscilloscope Ribet-Desjar- ns 267.

L'amplification maximum pouvant être atteinte est de 1 600 pour mplificateur de l'oscilloscope, 700 pour le préamplificateur, avec un uit de fond ramené à l'entrée de l'ordre de 20 μV, dans les conditions mploi (impédance d'entrée 25 ohms).

Électroaimant. — Nous utilisons un électroaimant Beaudoin type 107, ec des pièces polaires planes de diamètre 11 cm, et un entrefer de rdre de 6,5 cm. Il est alimenté par une batterie de 150 V-400 Ah par ntermédiaire de rhéostats. L'étalonnage en a été effectué, soit à l'aide n fluxmètre, soit en utilisant la résonance du diphényl-picryl- drazyl (D. P. P. H.). Par exemple, le champ de 3 400 gauss corres- ndant à la résonance pour la fréquence de 9 625 MHz est obtenu avec e intensité de courant de 5,4 A.

A cet électroaimant il faut adjoindre des bobines de balayage. Nous ons utilisé tout d'abord des bobines extérieures aux pièces polaires, alogues à celles de l'électroaimant (diamètre 26 cm) fournissant gauss/A. Mais il se produisait des vibrations mécaniques pour

les fortes largeurs de balayage, et nous les avons remplacées par d bobines solidaires de la cavité. L'étalonnage de ces bobines a é effectué :

— en courant continu avec un fluxmètre,
— en courant alternatif avec un voltmètre électronique,
— en mesurant la largeur de raie du D. P. P. H.,

un courant de 1 mA efficace fournit un balayage de largeur tota 2,7 gauss.

Enfin nous avons prévu de pouvoir loger cavité et bobines balayage, dans des récipients parallélépipédiques isolés pouvant re voir, soit de la neige carbonique ou de l'azote liquide (isolement chlorure de polyvinyle soufflé) soit de l'huile chauffée jusqu'à 20 (isolement en amiante).

Essais à l'aide du D. P. P. H. — L'étude de la résonance du D. P. P. solide, a permis de vérifier les étalonnages, et de déterminer la sen bilité du montage. Il est encore possible de distinguer le signal du br de fond, sur l'écran de l'oscillographe ou sur une photo, pour un po de 0,05 mg de D. P. P. H., ce qui correspond sensiblement 7 10^{16} centres actifs.

L'étude de solutions liquides dans le benzène, ou solides dans plexiglas, a permis de retrouver les résultats annoncés par Mlle B thet (2).

Étude de la sensibilité en fonction du diaphragme de couplage. — N avons vu (p. 1410) comment la sensibilité dépendait du coefficient couplage α et du champ magnétique *r.f* H_1. Un calcul rapide l'ordre de grandeur de H_1 nous permettra tout d'abord de montrer nous sommes dans le domaine linéaire, c'est-à-dire que χ'' est indép dant de H_1, donc de la puissance P_0 fournie par le klystron.

On peut appeler « seuil de saturation », la valeur de H_1 qui, résonance, divise χ'' par 2, soit :

$$H_s^2 = \frac{1}{\gamma^2 T_1 T_2}.$$

Pour le D. P. P. H., avec $T_1 = 6,3\ 10^{-8}$, $T_2 = 4,4\ 10^{-8}$ et pour le fate de vanadyle que nous avons étudié : avec $\frac{1}{\gamma T_2} = \Delta H = 140$ ga $T_1 \gg T_2$ on trouve respectivement H_s de l'ordre de 2,5 et 20 gauss.

On peut déterminer la relation entre le champ *r.f* H_1, existant d la cavité, au lieu où l'on place l'échantillon (c'est la moitié de la va maximale du champ magnétique dans la cavité, car H_1 est une com sante circulaire), et la puissance P'_0 fournie par la source à l'entré la cavité.

La définition du facteur de surtension :

$$Q = 2\pi \frac{\text{énergie stockée}}{\text{énergie perdue par cycle}}$$

ermet d'écrire :

$$P'_0 = \frac{N}{4Q(1 - \Gamma^2)} \iiint_v H^2 dv$$

oit pour une cavité TE_{102} de dimensions $A = 2{,}32$ cm, $B = 1{,}02$ cm, $C = 4{,}2$ cm, de coefficient de surtension $Q = 1\,000$, avec le coefficient e couplage optimum $\alpha = 2 - \sqrt{3}$, et à la fréquence $N \simeq 9 . 10^9$ Hz :

$$P'_0 = \frac{ABC}{8} \left[4 + \frac{C^2}{A^2}\right] N \frac{H_1^2}{Q(1 - \Gamma^2)}$$

e la forme indiquée par Feher (5) :
u :

$$P'_{0\,(\text{mW})} = 8\,750\ H^2_{1\,(\text{gauss})}$$

Pour une puissance de notre klystron de 20 mW, et un montage vec T magique, on a :

$$P'_0 = 10 \text{ mW}$$

'où :

$$H_1 \simeq 0{,}034 \text{ gauss.}$$

Nous sommes donc bien loin de l'ordre de grandeur des champs pouant correspondre au « seuil de saturation » (2 à 20 gauss). Ceux-ci emanderaient des puissances pouvant atteindre plusieurs dizaines de atts.

Dans le cas présent, où χ'' est indépendant de la puissance, il onvient pour discuter de la variation de sensibilité avec le diaphragme e couplage de distinguer deux cas :

a) bruit de fond négligeable, le signal varie comme $Q \frac{\alpha(\alpha - 1)}{(\alpha + 1)^3}$;

b) bruit de fond prépondérant, le rapport signal/bruit varie comme :

$$Q \frac{\alpha}{\alpha^2 - 1} .$$

Nous avons pu vérifier expérimentalement les deux résultats en utisant notre cavité à couplage variable (13). Les cas *a* et *b* sont réalisés espectivement avec des échantillons de 1,1 mg de D. P. P. H. ,5 10^{-6} mole) et une trace, non dosée, du même produit (moins de ,1 mg). Les oscillogrammes obtenus sont agrandis, et on mesure, soit amplitude du signal, soit le rapport signal/bruit.

Nous avons déjà indiqué comment effectuer la mesure du coefficier de surtension Q.

Pour mesurer le coefficient de couplage α, on insère une ligne c mesure dans le montage, juste avant la cavité. Celle-ci est accordé puis on mesure le taux d'onde stationnaire créé dans le guide, qui es égal à α^2 ou $\frac{1}{\alpha^2}$ suivant que sur le diaphragme, se trouve un max mum ou un minimum de tensio

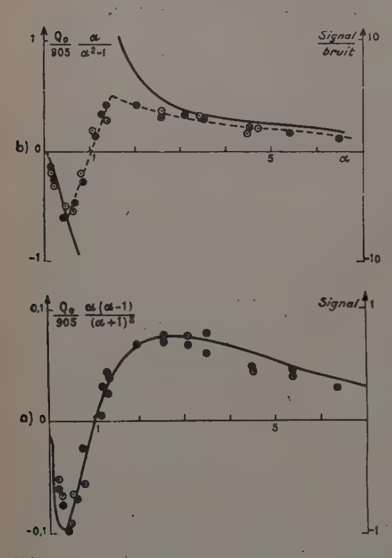


Fig. 10. — Variation de la sensibilité avec le coefficient de couplage α.

Nous avons vérifié que la vari tion du diamètre *d* du diaphragm de couplage, qui influe sur la p sition du piston de court-circui ne modifie pratiquement pas coefficient de remplissage *k*.

Les courbes de la figure 10 ra semblent tous les points expén mentaux, représentés par d croix ou des points cerclés suiva qu'ils correspondent au montag avec T magique ou avec coupler directif.

On peut constater un excelle accord entre la théorie et l'exp rience, sauf pour α voisin de où les hypothèses simplificatric (p. 1409) ne sont plus valables. E particulier :

— les deux montages, avec magique ou coupleur directi sont bien équivalents,

— il y a intérêt dans tous les cas à choisir un coefficient de couplag voisin de $2 \pm \sqrt{3}$, soit dans le cas de notre montage, un diaphragm de couplage de diamètre 7 ou 8,7 mm.

Essayons d'envisager l'action d'une augmentation de la puissance su la sensibilité de l'appareil. Tout d'abord, χ'' reste indépendant de puissance. L'amplitude du signal croît comme P_0, tant que l'on res dans la région quadratique du cristal, puis comme $\sqrt{P_0}$ dans la régio linéaire. Mais le bruit dû au générateur et au cristal croît de la mêm façon, et par suite le rapport signal/bruit doit peu varier, dès que bruit dû au récepteur est faible devant celui dû au générateur et a cristal. A partir du seuil de saturation, le signal sera proportionn à $\sqrt{P_0\chi''}$ et présentera le phénomène de saturation. Dans ces cond tions, il pourra être utile d'augmenter la puissance du générateu mais à condition de diminuer le bruit de celui ci (par exemple grâce

ne stabilisation de fréquence). Nous avons pu, dans le domaine des uissances inférieures ou égales à 40 mW, vérifier expérimentalement es données, en utilisant les mêmes échantillons de D. P. P. H. que récédemment. Nous constatons bien (fig. 11) que :

— pour une puissance inférieure à 1 mW environ sur le cristal détec-eur (tension détectée 150 mV) la courbe donnant log (amplitude) en onction de l'atténuation a une pente voisine de 1, c'est-à-dire que 'amplitude du signal est proportionnelle à la puissance,

— pour une puissance comprise entre 1 et 10 mW, l'amplitude est roportionnelle à $\sqrt{P_0}$,

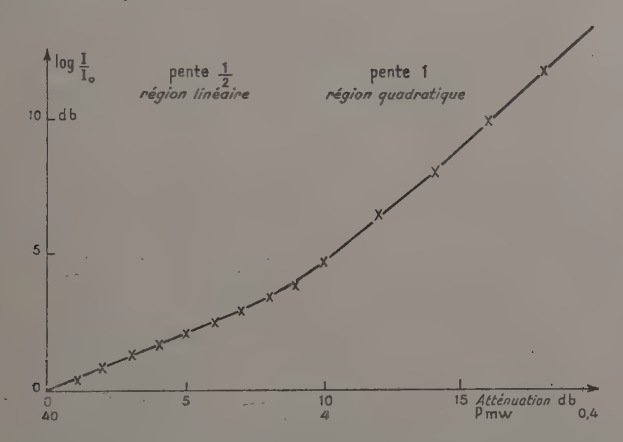


Fig. 11. — Variation de l'amplitude du signal en fonction de la puissance du klystron.

— le rapport signal/bruit est sensiblement constant pour des puis-ances supérieures à quelques milliwatts ; c'est-à-dire que dès ce noment c'est le bruit de fond proportionnel à la puissance (générateur t cristal) qui limite la sensibilité.

Détection synchrone. — Réalisation du montage. — Le bloc-dia-ramme correspondant est représenté figure 7. Seule diffère, par apport au montage précédent, la partie électronique. Elle comprend :

a) *une source de tension alternative* choisie à la fréquence de oo Hz, fournie par un alternateur à excitation, entraîné par un moteur riphasé. La fréquence de ce générateur est définie à la même précision ue celle du secteur, soit environ 2 p. 100. A partir de ce générateur, n transformateur fournit :

— une tension de référence de 6 V, réglable en phase (déphaseur RC),

— une tension de balayage, permettant de fournir dans les bobines

déjà décrites un courant variable de 0,16 à 7 mA, correspondant à une amplitude de modulation du champ variant de 0,4 à 19 gauss pointe à pointe ;

b) *un amplificateur sélectif*, devant avoir une bande passante aussi carrée que possible, de façon à éliminer le plus possible du bruit de fond, et à inclure toujours la fréquence du générateur précédent. Nous avons réalisé celui-ci, après différents essais (dont un amplificateur à double T, trop sélectif pour notre générateur 400 Hz) sous la forme d'un amplificateur à quatre étages accordés légèrement décalés. Entre chaque étage, un atténuateur à plots. L'amplification totale obtenue est de 10^7 en tension, que nous ramenons pour l'utilisation à une valeur maximum de $5\ 10^4$. Dans les conditions d'utilisation, et avec un chauffage des lampes en continu, le bruit de fond ramené à l'entrée est de $0,40\ 10^{-7}$ V, et la bande passante à 6 dB est de 30 Hz environ ;

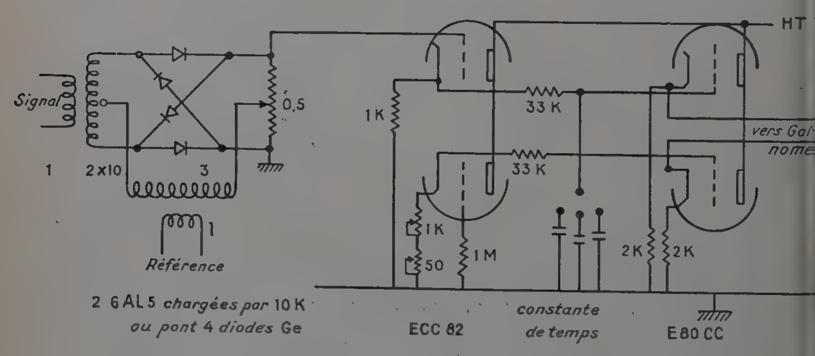


Fig. 12. — Détection synchrone.

c) *un détecteur synchrone* effectuant le mélange de la tension de référence et du signal amplifié, et fournissant, après un circuit à constante de temps, un signal continu proportionnel à la dérivée de la courbe de résonance.

Après avoir essayé différents types de détecteurs synchrones : à deux diodes, à vibreur modulateur-démodulateur SEA accordé sur 400 Hz, à quatre diodes en pont, nous avons utilisé ce dernier modèle dont l'ensemble est représenté figure 12. Après le pont de diodes, une triode en cathode follower isole de la constante de temps, et évite la décharge de la capacité de détection dans les diodes bloquées, d'où il résulterait une diminution du signal. La deuxième moitié de la lampe sert à l'équilibrage de l'amplificateur continu adaptateur d'impédance qui suit. Les capacités utilisées sont au tantale afin d'éviter les courants de fuite, et l'on peut atteindre une constante de temps de 1 seconde

d) *un enregistreur* constitué par un galvanomètre antivibratoire Sefram, fonctionnant en millivoltmètre (150 mV), et entraînant un suiveur de spot. Cet enregistreur permet, grâce à un relais topeur incorporé, et à un système de relais galvanométriques, de repérer certaines intensités, pour l'inscription des raies très larges ;

e) enfin *le balayage lent* du champ magnétique statique est assuré par un moteur triphasé muni de réducteurs, et qui permet d'entraîner des rhéostats de résistance convenable (2 ohms à 13 ohms), le balayage entier étant effectué en 4 minutes.

Essais de l'appareil. — Nous avons tout d'abord constaté que le *bruit de fond* de l'ensemble amplificateur sélectif avec entrée sous l'impédance d'utilisation plus détecteur synchrone est négligeable, tandis que, si l'on connecte le cristal détecteur, dans les conditions d'utilisation, il devient de l'ordre de 2 mV. Il semble donc que l'essentiel de ce bruit provienne du générateur et du cristal et soit proportionnel à la puissance.

La sensibilité a pu être déterminée en utilisant une trace de D. P. P. H., dont la masse a été évaluée, à partir d'une solution titrée, à 10^{-5} g environ. Le signal obtenu a pour amplitude 20 à 30 fois le bruit de fond (fig. 13 *a*). Il est donc possible de détecter $0{,}5\ 10^{-6}$ g de D. P. P. H., correspondant à $7\ 10^{14}$ centres, mais il faut remarquer que nous nous trouvons dans les conditions particulièrement avantageuses d'une raie étroite. Il serait plus correct d'évaluer la sensibilité par le produit $s = n \times \Delta H$ du nombre de centres détectés par la largeur de la raie. Nous obtiendrions ainsi $s \simeq 2\ 10^{15}$ centres $\times$ gauss.

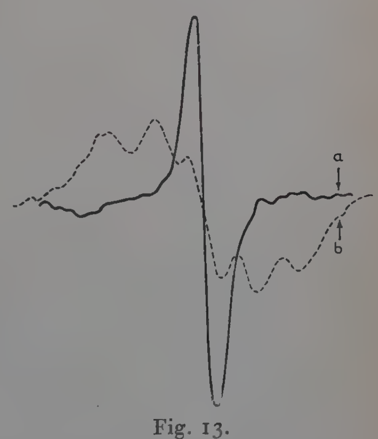


Fig. 13.
Enregistrements obtenus avec
a) 10^{-5} g de D. P. P. H. solide.
b) Une solution 0,012 M de D.P.P.H. dans le benzène.

Nous avons vérifié le fonctionnement de l'appareil, et son *aptitude à l'étude des structures de raies* en analysant des solutions de D. P. P. H. dans le benzène, et en comparant avec les résultats donnés par Mlle Berthet (2). La figure 13 *b* reproduit la courbe correspondant à une solution 0,012 M de D. P. P. H. dans le benzène.

On voit nettement six pics, qui correspondraient sur la courbe d'absorption, à une structure à 5 raies, espacées de 9,5 gauss. Cette

structure est plus facile à étudier sur la courbe dérivée donnée par la détection synchrone.

Nous avons repris l'étude du *plexiglas irradié*. Deux échantillons de plexiglas incolore et de plexiglas noir ont été soumis à l'irradiation des rayons γ du Co^{60} (dose 10^7 rœntgen) et les courbes obtenues dans les mêmes conditions sont comparées (fig. 14). On peut constater :

— la présence de trois raies (quatre pics sur la courbe dérivée) séparées par 24 gauss. Cette structure correspond bien à la présence d'un radical — (CH_2),

— la disparition assez rapide de cette résonance à la température ordinaire. Après 24 heures le signal reste lisible mais on ne voit plus la structure,

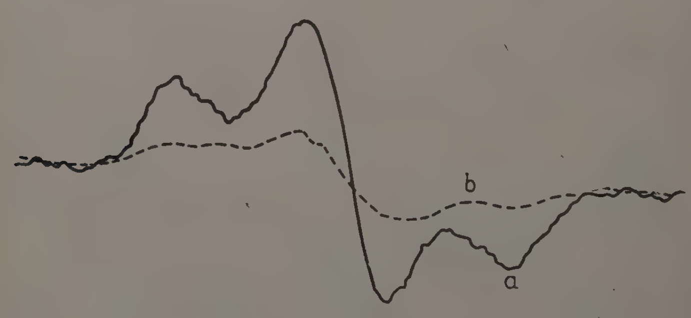


Fig. 14. — Plexiglas irradié.
a) Noir. *b)* Incolore.

— le fait que le plexiglas noir donne une résonance beaucoup plus forte, sans doute à cause de sa charge (l'absence de signal a été vérifiée sur les deux échantillons avant irradiation).

Dans le cas du *verre irradié*, fortement coloré en brun, il n'y a pas de structure nette, sauf dans le cas de quelques échantillons.

Étude de l'influence de l'amplitude de balayage sur la forme de raie. — L'enregistrement après détection synchrone ne pourra rendre correctement la forme de raie d'absorption que si :

— le champ continu traverse la raie de résonance en un temps grand devant la constante de temps du détecteur,

— l'amplitude de modulation de ce champ continu est faible devant la largeur de raie.

Mais plus l'amplitude de modulation du champ est faible, plus le signal à étudier est faible. Il faut donc choisir un compromis (9). Nous montrerons comment choisir cette amplitude de modulation pour ne

pas affecter la largeur de raie, ou, si ce choix était impossible, comment corriger la valeur mesurée (14).

Nous ferons l'*étude théorique* sur une raie simple de forme lorentzienne, dont l'équation peut se mettre sous la forme :

$$y = \frac{A}{3C^2 + x^2}.$$

Dans ces conditions la demi-largeur entre points d'inflexion est C, et x représente l'écart entre le champ magnétique et la valeur à la résonance. Soit ε l'amplitude de modulation du champ, ω la pulsation.

A l'instant t, le signal reçu est $y(x + \varepsilon \cos \omega t)$ et après détection synchrone il devient :

$$z = \frac{KA}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega} y(x + \varepsilon \cos \omega t) \cos \omega t \, dt,$$

K étant la constante de l'appareil.

En effectuant le développement limité de cette fonction :

$$z = K'\varepsilon\left[y'(x) + \frac{3}{4}\varepsilon^2 y^{(3)}(x) + \alpha\varepsilon^4\right]$$

on constate que pour ε petit,

— la courbe inscrite ne s'écarte de la dérivée $y'(x)$ que d'une quantité du deuxième ordre en ε,

— l'amplitude est, au troisième ordre près, proportionnelle à ε.

Nous pouvons poursuivre le calcul, en première approximation, de la largeur de la courbe et de son amplitude, en supposant que le signal est proportionnel à $y(x + \varepsilon) - y(x - \varepsilon)$, ce qui revient à négliger la courbure sur cet intervalle.

Opérons en coordonnées réduites en effectuant le changement de variables :

$$\eta = \frac{\varepsilon}{C} \qquad u = \frac{x}{C}.$$

Le signal devient :

$$\frac{z}{K'\varepsilon} = \frac{1}{3 + (u + \eta)^2} - \frac{1}{3 + (u - \eta)^2}.$$

On recherche les points pour lesquels ce signal est extrémum et l'on trouve :

$$u = \pm\sqrt{\frac{2\sqrt{9 + 3\eta^2 + \eta^4} - (3 - \eta^2)}{3}}$$

dont le développement limité fournit la valeur de la demi-largeur réduite entre extréma de la courbe inscrite :

$$u = 1 + \frac{\eta^2}{3} - \frac{\eta^4}{72}.$$

L'amplitude de la courbe inscrite est alors proportionnelle à la valeur de la fonction z pour l'un de ces extréma, soit après développement limité :

$$v = \eta\left(1 - \frac{11\eta^2}{48}\right).$$

Pour confronter ces résultats théoriques avec l'expérience nous avons effectué des enregistrements avec deux produits de largeur de raie différente :

— 1 mg de D. P. P. H. solide (C = 1,35 gauss),
— une solution environ M/10 de D. P. P.. H. dans le benzène (C = 6,5 gauss).

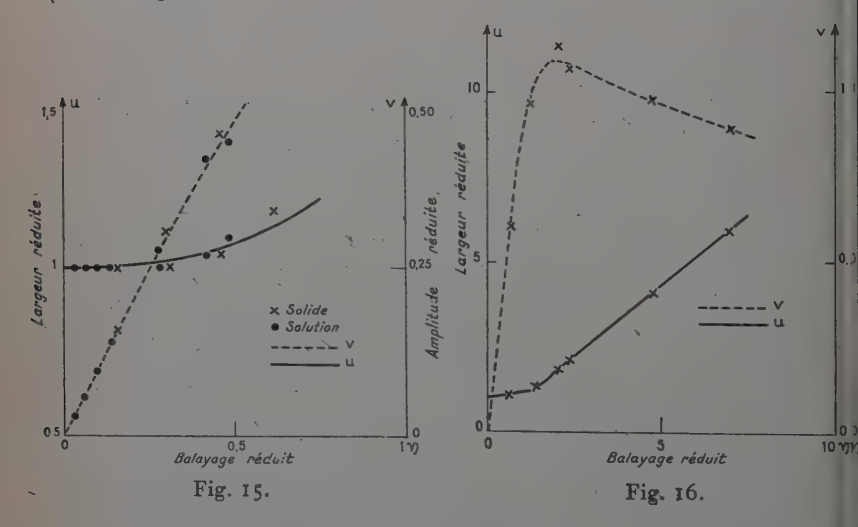


Fig. 15.

Fig. 16.

Dans ces conditions, et avec une amplitude de modulation ε pouvant varier de 0,2 à 9,5 gauss, nous pouvions avoir des valeurs expérimentales de η dans une gamme fort étendue, allant de 0,032 à 7.

Nous avons tracé sur la figure 15 les courbes théoriques pour des valeurs de η comprises entre 0 et 0.6, puis porté sur cette figure les points expérimentaux obtenus. Il y a excellent accord entre la théorie et l'expérience. La figure 16 résume les résultats expérimentaux pour les valeurs de η plus grandes, et qui échappent donc à cette théorie. On voit que l'amplitude du signal passe par un maximum pour η voisin de 2 mais alors il y a une erreur systématique sur la largeur de raie qui apparaît multipliée par 1,75.

En conclusion, cette étude permet de définir les conditions optima de mesure :

a) pour définir une raie faible, il est intéressant d'utiliser une amplitude de modulation de l'ordre de 0.4 fois la largeur de raie. L'erreur systématique sur la largeur mesurée atteint alors 5 p. 100 mais la théorie permet de corriger le résultat brut ;

b) pour détecter une raie très faible, sans mesurer exactement sa largeur, on doit adopter un balayage d'amplitude voisine de deux fois cette largeur pour avoir la meilleure sensibilité. Il faut remarquer que même dans ce cas on obtient la position du centre de la raie, exactement et sans correction.

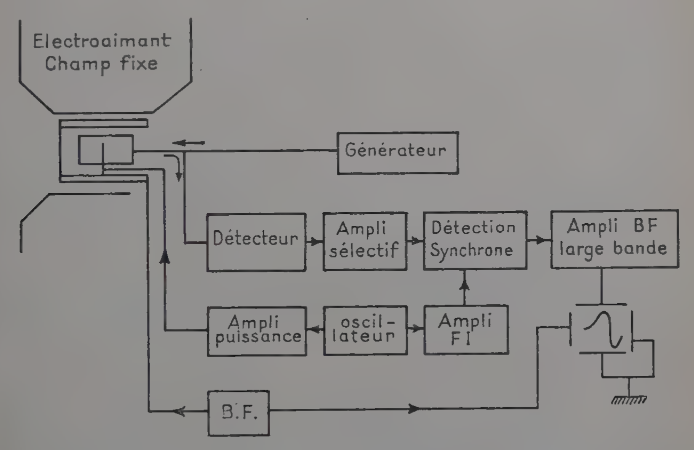


Fig. 17. — Tracé de la dérivée de la courbe d'absorption en double modulation.

Double modulation. — Le montage précédemment décrit nécessite un balayage lent de la raie, et un enregistrement de la courbe de résonance, ce qui rend les mesures longues et nécessite une bonne stabilité du klystron. Afin de remédier à cet inconvénient, nous avons augmenté la fréquence de modulation, jusqu'à la valeur de 455 kHz (FI), et réalisé le montage correspondant au bloc diagramme de la figure 17. Le balayage lent est remplacé par une deuxième modulation à 50 Hz, et l'observation se fait sur un oscillographe cathodique.

Le générateur 455 kHz comprend un oscillateur pilote à quartz, un amplificateur séparateur constitué par deux demi-triodes ECC 82, et un amplificateur de puissance.

Le champ de modulation de FI ne pourrait traverser la paroi du guide d'ondes par suite de l'effet de peau. Nous avons donc placé une boucle à l'intérieur de la cavité, accordé le transformateur de sortie sur cette boucle, et vérifié que le coefficient de surtension de la cavité n'était pra-

tiquement pas modifié. Les bobines extérieures ne servent plus qu'à la modulation BF.

Le détecteur synchrone est analogue au précédent, mais utilise des éléments de transformateur moyenne fréquence et des diodes Westinghouse G 604.

La sensibilité de ce dernier spectromètre est analogue à celle du précédent (de l'ordre de 10^{-6} g de D. P. P. H.). Notre second but, améliorer ainsi les performances de l'appareil, n'a donc pas été réalisé jusqu'à présent. Nous avons pu vérifier, en effet, que le spectre de bruit (qui limite la sensibilité), mesuré à travers un filtre dont le coefficient de surtension serait $Q = 100$, aurait une amplitude sensiblement constante (5 à 8 μV), de 40 Hz à 1,5 MHz, sauf pour 50 Hz.

Conclusion. — Nous avons réalisé et utilisé trois spectromètres de conception et d'emploi différents. Le premier et le troisième connaissent en effet une limitation pour les raies larges, la modulation BF, supérieure à la largeur de raie, et la modulation en FI, inférieure à cette largeur mais d'un ordre de grandeur voisin, devenant difficiles. Par contre le spectromètre à détection synchrone est sensible, d'un emploi commode et c'est essentiellement lui qui nous a permis les études qui suivent.

CHAPITRE IV

Mesure de susceptibilités longitudinales statiques.

Nous avons vu que les phénomènes de résonance paramagnétique électronique pouvaient être décrits en utilisant une susceptibilité transversale HF, dont certaines propriétés sont analogues à celles de la susceptibilité longitudinale statique. En particulier la loi de Curie se présente sous la même forme pour ces deux phénomènes. Il nous a donc paru utile, pour certains corps, de comparer les deux méthodes.

Choix de la méthode utilisée. — Notre choix parmi les différentes méthodes possibles a été guidé par les considérations suivantes :

— Les mesures que nous avions à effectuer concernaient des solides, obtenus en quantités faibles, de l'ordre de quelques décigrammes.

— Nous désirions effectuer des mesures dans une gamme assez étendue de température, pouvant aller de l'ébullition de l'azote liquide (environ 90° K) à 700° ou 800° C.

— Enfin nous ne pouvions utiliser un matériel très spécialisé et trop coûteux, tel que la balance de Curie.

Nous avons choisi la méthode de Faraday. Si l'on place dans un champ inhomogène, caractérisé par l'induction B et sa variation suivant une direction verticale $\frac{\partial B}{\partial z}$, un échantillon de susceptibilité χ, rapportée à l'unité de masse, et de masse m, il prend un moment :

$$dM = m\chi B$$

et il est donc soumis à la force verticale :

$$f = m\chi B \frac{\partial B}{\partial z}$$

qui vient s'ajouter algébriquement à son propre poids.

Description de l'appareillage. — Nous utilisons le même *électro-aimant* que pour la R. P. E., mais avec des pièces polaires tronquées, qui créent un champ inhomogène ; l'intensité est de 10 A correspondant à une induction maximum de 9 000 gauss. Nous placerons la substance au niveau où $B \frac{\partial B}{\partial z}$ est maximum, pour avoir la meilleure précision d'une part, pour éviter d'autre part que, $B \frac{\partial B}{\partial z}$ variant avec z, la quantité de produit utilisée n'influe sur le résultat. L'expérience a prouvé que nous devions nous placer au niveau $x'x$ (fig. 18), et que les erreurs introduites par la variation de $B \frac{\partial B}{\partial z}$ ne dépassaient pas 1 à 2 p. 100.

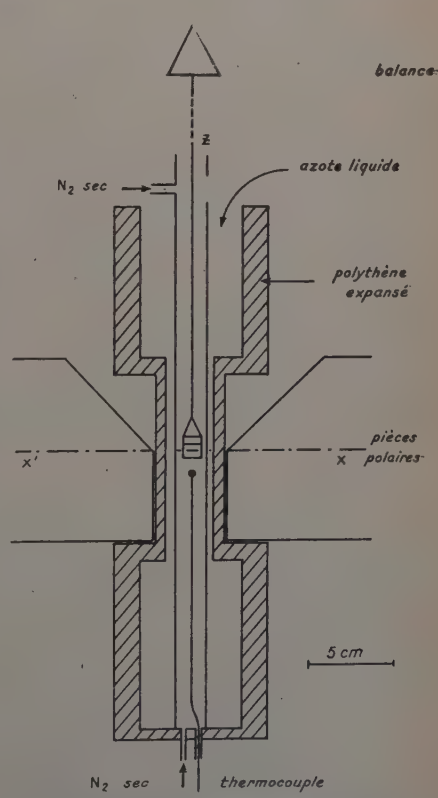


Fig. 18. — Dispositif de mesure des susceptibilités entre 90° et 300° K.

La *poudre à étudier* était placée dans une nacelle, en verre ou en quartz, suspendue par un fil de lin (à haute température, un fil de cuivre très fin) ; il faut tenir compte, par une mesure préliminaire, du diamagnétisme du verre. Nous avons négligé, par

contre le magnétisme de l'air qui introduit des corrections inférieures 1 p. 100. Nous mesurons le poids de la substance et la force magnétiqu à l'aide d'une balance Mettler à un seul plateau, graduée en 1/10 mg e qui permet d'apprécier le 1/20 mg. Dans ces conditions, et avec des for ces qui seront de l'ordre de 10 à 20 mg au minimum, la sensibilité es de l'ordre de 1 p. 100.

Pour étudier la susceptibilité *en fonction de la température*, nou utilisons différents dispositifs suivant le domaine de températur exploré. Celui représenté figure 18 permet les mesures de la tempé rature d'ébullition de l'azote (90° K), jusqu'à la température de la sal (de l'ordre de 290° K). Il est constitué par un bloc de laiton entouran la nacelle, refroidi à l'azote liquide, et dont on suit le lent réchauff ment (2 heures environ) à l'aide d'un thermocouple préalablement éta lonné. Pour éviter la condensation d'eau dans le tube et sur la sul stance, il est nécessaire de purger l'appareil de l'air qu'il contient pa un lent courant d'azote séché par barbotage dans l'acide sulfuriqu puis à travers de l'anhydride phosphorique, enfin par circulation dan un serpentin plongeant dans l'azote liquide. De même, un ridea d'azote sec à la partie supérieure du tube empêche toute pénétration d l'air extérieur. L'isolement thermique est assuré par du polythèn expansé.

Une méthode analogue est utilisée de 100° C (373° K) à la tempér ture ordinaire, le tube de laiton étant chauffé avec de la vapeur d'ea et les mesures étant faites pendant le refroidissement.

Dans ces deux cas, la température au moment de la mesure peut êt définie à 1° près environ. La précision est moins bonne au-delà 373° K, où nous utilisons un four asservi à un programme par un rég lateur à contact de mercure La principale irrégularité provient dans cas-là des courants de convection à l'intérieur du four.

Enfin, nous avons effectué des *mesures relatives* par rapport a sulfate de cuivre hydraté $SO_4Cu, 5H_2O$, pour lequel nous avons adop la valeur :

$$\chi = 5{,}9 \; 10^{-6} \text{ cgs.} \qquad ($$

Calcul du moment moléculaire. — La théorie de Langevin perm de calculer, pour un corps paramagnétique, la susceptibilité en fon tion du moment élémentaire. Nous sommes loin d'atteindre la satur tion, et la formule s'écrit :

$\chi = \frac{C}{T}$ pour un corps sans champ moléculaire,

$\chi = \frac{C}{T - T_0}$ pour un corps avec champ moléculaire,

$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - T_0}$ dans le cas le plus général, en groupant dans χ_0 diamagnétisme des différents atomes et les paramagnétiques consta possibles.

Dans tous les cas :

$$C = \frac{\mu^2 N}{3r}$$

où μ est le moment élémentaire,

N est le nombre de moments par unité de masse,

$r = \frac{R}{A}$ le quotient de la constante des gaz parfaits par le nombre d'Avogadro.

Il en résulte que, si l'on suppose le moment μ rapporté à chaque molécule de masse $M\left(N = \frac{A}{M}\right)$ sa valeur expérimentale est :

$$\mu = \sqrt{3RCM}.$$

Si on exprime ce moment en utilisant comme unité le magnéton de Bohr :

$$\beta = \frac{eh}{4\pi mA}$$

on a la relation numérique :

$$p = \frac{\mu}{\beta} = 2,83\sqrt{CM}$$

à comparer avec la valeur que donnent les théories quantiques :

$$p = g\sqrt{J(J+1)}.$$

CHAPITRE V

Étude de quelques sels et oxydes de vanadium.

Nous avons appliqué les deux techniques qui viennent d'être décrites, résonance paramagnétique électronique et mesure des susceptibilités, à l'étude de quelques sels et oxydes de vanadium.

Étude du sulfate de vanadyle et de sa décomposition thermique. — Étude préliminaire. — Le sulfate de vanadyle cristallisé à la température ordinaire est un mélange en proportions sensiblement égales de deux phases : $SO_4VO, 5H_2O$ et $SO_4VO, 4H_2O$. Si on chauffe ce corps progressivement jusqu'à 700° C, il perd progressivement son eau de cristallisation, puis un mélange $SO_2 + SO_3$ et se transforme finalement en oxyde vanadique V_2O_5. Le phénomène s'accompagne de changements de couleur de la poudre, qui passe du bleu au vert, puis au jaune

brun. La courbe d'analyse thermique pondérale présente des paliers correspondant aux hydrates à 4, 3, 1 mole d'eau, puis au sel anhydre (fig. 20) (4).

Résonance paramagnétique électronique. — Le sulfate de vanadyle cristallisé présente à la température ordinaire une raie de résonance paramagnétique électronique très nette, correspondant à un facteur de Landé $g = 2$, et de largeur voisine de 175 gauss. Cette raie correspond bien à la structure électronique du vanadium, dont les couches externes sont $3s^2$, $3p^6$, $3d^3$ et $4p^2$, et qui fournit pour l'ion $(VO)^{++}$ un électron célibataire $3d$. Nous avons étudié la variation des paramètres caractérisant cette raie (intensité et largeur) lors de la décomposition thermique du sel (15).

Différents échantillons du produit sont chauffés pendant une demi-heure, à des températures variant entre 50° et 680° C. Après mesure de la perte de poids, le produit obtenu, contenu dans un tube de quartz, est placé dans la cavité résonnante de notre spectromètre fonctionnant en détection synchrone. La raie étant assez intense, il est possible d'utiliser une amplitude de modulation très faible devant la largeur de raie, et celle-ci est ainsi obtenue sans aucune correction.

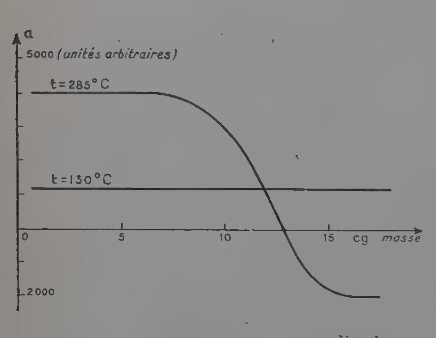


Fig. 19. — Quotient $a = \frac{\text{amplitude}}{\text{masse}}$ en fonction de la masse.

Il est par contre plus difficile de comparer les intensités de résonance. En effet si le produit de départ est un diélectrique relativement bon, il n'en est plus de même après le traitement thermique; il en résulte une variation des coefficients de qualité Q et de couplage α de la cavité, donc de la sensibilité du spectromètre. L'amplitude de la courbe enregistrée n'est plus proportionnelle à la masse de produit utilisé. Pour comparer de manière sûre les susceptibilités transversales, nous avons opéré de la façon suivante : le diaphragme de couplage du guide à la cavité est choisi de telle façon que le coefficient de couplage soit voisin de la valeur optimum $2 + \sqrt{3}$. Puis nous déterminons pour chaque échantillon la limite, quand la masse du produit tend vers o, du quotient a = amplitude de la courbe de résonance/masse de l'échantillon. La figure 19 représente les deux types de courbes obtenues pour la variation du quotient a en fonction de la masse du produit, et montre que dans tous les cas il y a un palier pour les faibles valeurs de

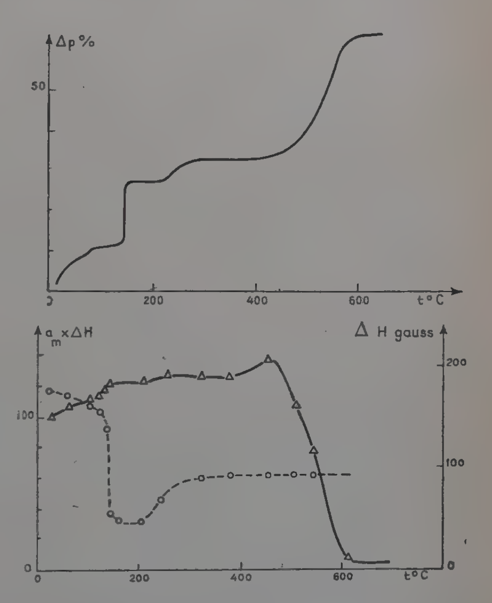
a masse, donc que l'extrapolation est valable. Pour l'échantillon chauffé 285° C on constate en plus que les modifications des paramètres de la avité peuvent être telles que l'amplitude peut atteindre la valeur o, et les valeurs négatives c'est-à-dire que α atteint l'unité. Finalement 'intensité de la courbe de résonance sera définie comme le produit de a valeur de ce palier a_m par la largeur de raie ΔH.

La figure 21 représente, en fonction de la température de chauffe :

a) la largeur de raie ΔH,

b) l'intensité de résonance rapportée à la valeur 100 pour le produit on traité.

Ce procédé permet donc d'atteindre les vraies susceptibilités trans-ersales HF, et ainsi on parvient à retrouver les discontinuités de l'ana-yse thermique.



'ig. 20. — Traitement thermique des différents échantillons de sulfate de vanadyle : perte de poids.

'ig. 21. — Traitement thermique des différents échantillons de sulfate de vanadyle.

Δ Intensité de R. P. E.
● Largeur de raie.

Mesure des susceptibilités longitudinales statiques. — Aux usceptibilités transversales HF mesurées ci-dessus, nous avons pu omparer les susceptibilités longitudinales statiques, en opérant par eux méthodes différentes (16) :

a) nous chauffons très lentement, et de façon continue, dans le disositif décrit précédemment, le sulfate de vanadyle jusqu'à 700° C, et ous suivons simultanément, en fonction de la température, le poids de a substance, sans champ magnétique, et avec induction de l'ordre de ooo gauss. Il est nécessaire de déterminer un très grand nombre de

points, car les courants de convection à l'intérieur du four d'une part les irrégularités de la décomposition chimique d'autre part, conduiraien parfois à des valeurs aberrantes pour la force magnétique, surtout e dehors des paliers correspondant à des corps purs. La figure 22 repré sente la variation de susceptibilité statique en fonction de la tempéra ture ;

b) nous déterminons, pour chaque échantillon traité à une tempéra ture bien déterminée, la variation de la susceptibilité statique en fonc tion de la température, entre 100° et 300° K environ.

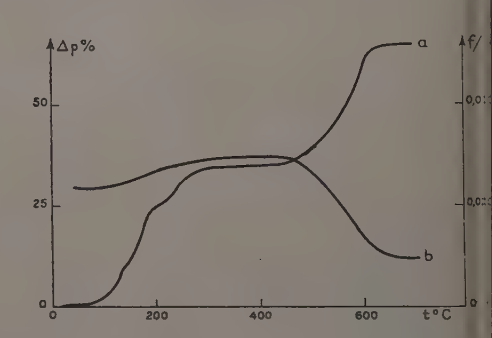


Fig. 22. — Courbes obtenues lors du chauffage continu du sulfate de vanadyle.

a) Perte de poids.
b) Susceptibilité statique.

Dans le cas des produits purs correspondant aux paliers, il est poss ble de représenter ces variations par l'équation :

$$\chi = \frac{C}{T}$$

traduisant la loi de Curie. De C on déduit la valeur du moment magn tique mesuré, les résultats étant rassemblés dans le tableau ci-dessous

Moment magnétique des sulfates de vanadyle.

Température de chauffe (° C)	Produit obtenu	Masse molaire	Constante C	Moment mesuré
106	$SO_4VO, 3H_2O$	217	$1{,}76.10^{-3}$	1,74
120			1,95 »	1,83
140	SO_4VO, H_2O	181	2,04 »	1,71
210			2,35 »	1,83
300	SO_4VO	163	2,5 »	1,8
380			2,3 »	1,72

Quant aux échantillons chauffés à 600° et 650°, ils présentent u susceptibilité indépendante de la température, à la précision de n mesures, qui n'est ici que 10 p. 100 car χ est plus faible. Les valeu obtenues sont respectivement $(1{,}4 \pm 0{,}15)\ 10^{-6}$ et $(1{,}1 \pm 0{,}1)\ 10^{-6}$ cg

Conclusion. — De ces deux séries de mesure il résulte :

a) L'état fondamental de l'ion $(VO)^{++}$ est bien un état de singulet, correspondant à un électron célibataire, et une orbite bloquée, $J = 1/2$. En effet :

— la raie de résonance correspond à un facteur $g = 2$,
— la valeur moyenne du moment magnétique mesuré est 1,77 $\pm$ 0,04 magnéton de Bohr ; la valeur théorique correspondante serait $\mu = g\sqrt{J(J+1)} = 1{,}732$.

b) Le produit obtenu comme terme de la décomposition thermique est bien de l'oxyde pentavanadique. En effet :

— celui-ci possède une susceptibilité indépendante de la température (comme le signale, sans préciser la valeur, H. Bizette (3) (20)) que nous avons pu chiffrer à $(1{,}1 \pm 0{,}1)\ 10^{-6}$ cgs, identique à la valeur correspondant à l'échantillon chauffé à 650° C,
— les échantillons commerciaux de V_2O_5 présentent comme ce dernier, une très faible raie de R. P. E., que l'on n'attendrait pas d'un corps à paramagnétisme constant. Mais l'analyse spectroscopique de divers échantillons indique une proportion de fer inférieure à $2\ 10^{-5}$, et en fabriquant un mélange artificiel, en proportions légèrement supérieures, d'oxyde ferrique et de corps inerte, nous avons en effet pu observer une courbe analogue à la raie résiduelle.

c) Les mesures de trois paramètres magnétiques, soit :
— la largeur de raie de résonance,
— l'intensité de la résonance,
— la valeur de la susceptibilité longitudinale statique
viennent confirmer les résultats obtenus par analyse thermogravimétrique. En particulier, la perte d'eau de cristallisation s'accompagne :
— d'une diminution de la largeur de raie de résonance (jusqu'à la formation du monohydrate seulement) consécutive au rapprochement des radicaux $(VO^{++}$ et attribuable à un effet d'échange.
— d'une augmentation de l'intensité de résonance $(\chi_\perp)$ et de la susceptibilité statique $(\chi_{\parallel})$, dans les deux cas le produit $\chi \times$ poids résiduel restant sensiblement constant.

La transformation du sulfate de vanadyle en oxyde pentavanadique s'accompagne de la disparition presque totale du paramagnétisme et de la résonance. Mais on constate, avant cette disparition, une exaltation de la résonance. Une étude d'absorption infra-rouge (4) montre à ce moment qu'aux phases SO_4VO et V_2O_5 se superpose, pendant un court intervalle de température, une autre phase inconnue, qui pourrait être un intermédiaire dans la réaction :

$$2SO_4VO \rightarrow V_2O_5 + SO_2 + SO_3$$

Mesure des susceptibilités statiques de différents oxydes de vanadium. — Nous avons étudié la variation de ces susceptibilités entre 100° K environ (ébullition de l'azote liquide) et 373° K (ébullition de l'eau) (17).

Nous avons déjà indiqué que l'oxyde pentavanadique V_2O_5 présente une susceptibilité indépendante de la température et de valeur :

$$\chi = 1,1 \pm 0,1 \ 10^{-6} \text{ cgs.}$$

La variation de susceptibilité de l'oxyde trivanadique V_2O_3 est représentée sur la figure 23, courbe *b*. Elle présente une discontinuité entre 150° et 175° K, en accord avec les valeurs indiquées par Bizette (3).

Pour l'oxyde tétravanadique V_2O_4, le problème est plus complexe et les résultats des différents auteurs non concordants. Certains indiquent une forte transition antiferromagnétique aux environs de 68° C (10) (12) (20) mais qui ne semble pas présente dans toutes les formes du composé (1). Nous avons pu [1] étudier différents échantillons de V_2O_4 obtenus à basse température ; ils correspondent à des hydrates qui perdent progressivement leur eau lorsqu'on les chauffe, pour aboutir à l'oxyde anhydre lui-même. Les courbes de susceptibilité correspondantes sont très différentes. Celles concernant les hydrates à 1 et 2 molécules d'eau (courbes *c* et *d*) obéissent à la loi de Curie, avec l'existence d'un important champ moléculaire et la présence d'un terme constant correspondant au diamagnétisme de la molécule. On peut les mettre sous la forme :

V_2O_4, $2H_2O$ vert : $$\chi = -3 \ 10^{-6} + \frac{3,25 \ 10^{-6}}{T + 180}$$

V_2O_4, H_2O : $$\chi = -2,5 \ 10^{-6} + \frac{3,89 \ 10^{-3}}{T + 150}$$

et les moments magnétiques moléculaires, exprimés en magnétons de Bohr prennent respectivement les valeurs 1,62 et 1,73, ce dernier correspondant très exactement à un spin 1/2, tel qu'on est en droit de l'espérer pour le groupement VO_2. Quant au premier, il correspond à la valeur observée par Foex (6).

Les résultats sont moins nets pour les hydrates intermédiaires ou mélanges d'hydrates. Enfin pour l'oxyde V_2O_4 anhydre ou chauffé à 1 000° (courbe *e*) la susceptibilité est sensiblement constante et voisine de 1,1 10^{-6} jusqu'à 50° C, puis présente une très forte variation localisée entre 60° et 75° C, pour atteindre 7 10^{-6} à partir de 80° C. Les résultats sont sensiblement identiques pour un oxyde obtenu par réduction à haute température par M. Duchêne.

(1) Grâce à l'aimable concours du Professeur J. L. Bernard qui nous a fourni ces divers échantillons et en a effectué l'analyse. Il faut d'ailleurs émettre quelques réserves au sujet de la formule exacte du composé que nous avons appelé « V_2O_4, 2 H_2O Vert ».

Ainsi, les divergences entre les nombreux auteurs cités peuvent s'expliquer par une différence entre les degrés d'hydratation d'oxydes obtenus à des températures différentes. Le tétroxyde semble exister sous au moins deux formes différentes : une forme anhydre, fortement antiferromagnétique, avec une température de transition de 68° C et une variété plus ou moins hydratée, et correspondant sensiblement à la molécule VO_2, nH_2O.

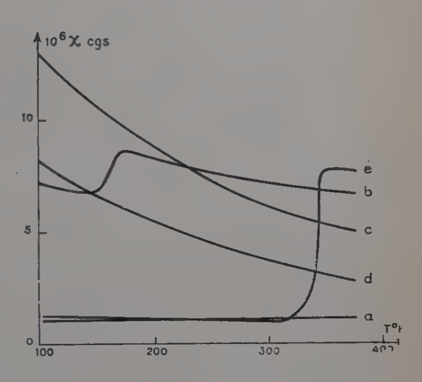


Fig. 23. — Variation des susceptibilités des oxydes de vanadium en fonction de la température : *a)* V_2O_5 ; *b)* V_2O_3 ; *c)* V_2O_4, H_2O ; *d)* V_2O_4, 2 H_2O ; *e)* V_2O_4 anhydre.

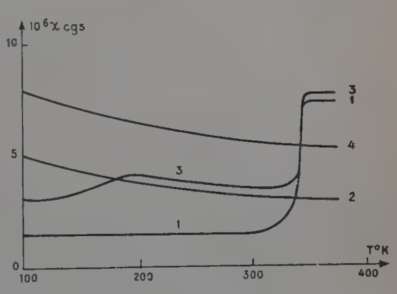


Fig. 24. — Variation des susceptibilités de mélanges d'oxydes de vanadium en fonction de la température : 1) V_2O_4 anhydre presque pur ; 2) V_2O_4 hydraté + V_2O_5 ; 3) V_2O_4 anhydre + V_2O_3 ; 4) V_2O_4 hydrate intermédiaire (1,4 H_2O).

Nous avons utilisé les résultats précédents pour déterminer la nature de produits obtenus par réduction de V_2O_5. L'analyse chimique permet difficilement d'atteindre autre chose que le degré d'oxydation moyen du vanadium. Au contraire, les courbes de variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température, représentées figure 24, montrent immédiatement que le produit 1 est constitué par V_2O_4 anhydre, que le produit 2 contient V_2O_4 hydraté, sans doute mélangé à V_2O_5 et que le produit 3 correspond à un mélange de V_2O_3 et V_2O_4 anhydre. On peut même obtenir un ordre de grandeur des proportions de ce mélange en comparant les amplitudes des discontinuités. On trouve ainsi environ 40 p. 100 de V_2O_3 et 60 p. 100 de V_2O_4.

La résonance paramagnétique fournit peu de résultats concernant les oxydes de vanadium. Nous n'avons pu obtenir de raie nette, ni

avec V_2O_5, ni avec V_2O_3, ni avec les V_2O_4 anhydres et antiferromagnétiques, même au-dessus de la température de transition, le domaine exploré s'étendant jusqu'à 200° C (mais au-dessus de 100° C, nous avons éprouvé quelques difficultés à maintenir la cavité accordée). Une raie faible a été mise en évidence pour V_2O_4, $2H_2O$ vert et V_2O_4, $1,4H_2O$. Elle correspond aux caractéristiques suivantes :

$$g \simeq 2$$
$$\Delta H \simeq 150 \text{ gauss.}$$

Concentration de centres $[R] = 3.10^{-3}$ M.

Cette raie n'a pu être retrouvée dans le cas de V_2O_4, H_2O dont le paramagnétisme est plus fort, mais a été constatée lors de l'étude de catalyseurs sulfuriques à base d'oxydes de vanadium, avec des caractéristiques légèrement différentes ($\Delta H = 280$ gauss). L'abondance des centres pourrait peut-être expliquer ces résultats mais nous n'avons pu vérifier cette hypothèse, faute de trouver un solvant convenable pour V_2O_4.

CHAPITRE VI

Étude de quelques substances irradiées.

De nombreuses substances, minérales ou organiques, sont sensibles à l'irradiation, soit aux neutrons, soit aux rayons γ. Il peut y avoir formation de centres colorés, ou création de radicaux libres. Très souvent, ceux-ci ne peuvent être obtenus que par irradiation, transport et étude à très basse température, ce qui nécessite un appareillage très délicat. Dans le cas de substances solides (verres ou polymères), il est cependant possible de faire ces expériences à la température ordinaire. Nous avons déjà cité (chap. III, p. 1424) le cas du plexiglas qui, soumis à une dose de 10^7 rœntgens, donne une raie de résonance à trois pics correspondant à l'interaction du spin de l'électron radicalaire avec les moments nucléaires de deux hydrogènes, donc à la structure d'un radical $-CH_2^*$.

Étude d'un verre irradié. — Mode opératoire. Saturation. — Les échantillons en verre Pyrex sont utilisés sous la forme d'un tube de diamètre extérieur 6 mm, d'épaisseur 1 mm environ. L'irradiation est effectuée à une intensité voisine de 0,26 Mr/heure par les rayons γ du Co^{60}, à la température ordinaire. Nous avons tout d'abord constaté que le verre se colorait en brun, coloration qui semblait tendre vers une limite de saturation lorsque le temps d'irradiation allait en croissant.

Les centres colorés formés nous permettaient d'obtenir une importante raie de R. P. E., dont l'intensité ne décroissait pas de façon appréciable lorsque le verre restait, même très longtemps, à la température ambiante.

L'enregistrement au spectromètre à détection synchrone de la raie produite par le verre seul (fig. 25 *a*), puis par le verre en présence d'une faible trace de D. P. P. H. (fig. 25 *b*), nous a permis de déterminer les caractéristiques de cette raie :

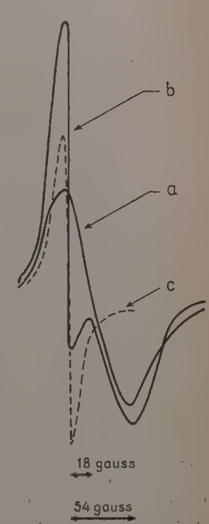


Fig. 25.
Détermination de la position et de la largeur de la raie présentée par un verre irradié.

a) Verre seul.
b) Verre + trace de D. P. P. H.
c) D. P. P. H. obtenu par différence.

— position correspondant à un facteur de Landé très légèrement supérieur à la valeur de l'électron libre

$$\Delta g \simeq 0{,}01 \qquad g \simeq 2{,}01$$

— largeur entre points d'inflexion (entre maxima de la courbe inscrite) :

$$\Delta H \simeq 54 \text{ gauss.}$$

La précision sur les mesures de Δg et ΔH est d'environ 2 p. 100.

Enfin l'étude d'échantillons soumis à des durées d'irradiations variables, et la comparaison avec un échantillon de masse connue de D. P. P. H., nous a permis de déterminer la concentration en centres par gamme de verre [R]. L'évolution de cette concentration en fonction de la dose reçue est représentée par la figure 26 qui montre bien qu'il y a saturation. A partir d'une dose de 10 Mr, le nombre de centres n'augmente plus que très faiblement, environ 5.10^{-9} mole/Mr/g, contre 250.10^{-9} mole/Mr/g environ, pour les très faibles doses.

Lors de cette comparaison, les causes d'erreurs sont multiples, et souvent difficiles à évaluer (erreurs sur les largeurs, sur l'amplitude du balayage, manque de fidélité des amplificateurs et détecteurs, variation de puissance du klystron et surtout modification des facteurs caractérisant la cavité, lors de l'introduction de l'échantillon à étudier). Il ne semble pas exagéré de chiffrer l'erreur possible à un minimum de 20 p. 100 lorsqu'on considère les valeurs absolues indiquées. Mais les valeurs relatives de ces concentrations sont certainement connues à moins de 5 p. 100 près, ainsi qu'on peut s'en rendre compte en faisant de nombreuses fois les mêmes mesures.

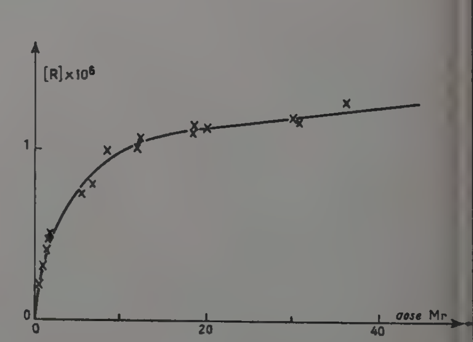


Fig. 26. — Évolution du nombre de centres/g en fonction de la dose reçue par le verre.

Les centres étudiés sont stables à la température ordinaire. Il ne semble donc possible d'interpréter la courbe de saturation que par une action du rayonnement sur les centres formés, qui provoquerait une disparition de ceux-ci. L'équation différentielle régissant la création de ces centres serait de la forme :

$$\frac{d[\mathrm{R}]}{dt} = k\mathrm{I} - k'\mathrm{I}[\mathrm{R}]$$

[R] étant la concentration des centres, toujours faible,
I l'intensité du rayonnement en Mr,
k et k' des constantes.
La solution générale de cette équation s'écrit :

$$[\mathrm{R}] = \frac{k}{k'}(1 - e^{-k'\mathrm{I}t})$$

A partir des valeurs expérimentales de la concentration à la saturation :

$$[\mathrm{R}]\max = \frac{k}{k'} = 1{,}25 \,.\, 10^{-6} \text{ mole/g}$$

et de la pente à l'origine :

$$\left(\frac{d[\mathrm{R}]}{\mathrm{I}dt}\right)_0 = k = 250 \,.\, 10^{-9} \text{ mole/g/Mr.}$$

On calcule les constantes :

$$k = 250.10^{-9} \text{ mole/g/Mr}$$
$$k' = 0,2.$$

La courbe ainsi obtenue se superpose sensiblement à la courbe expérimentale.

Décoloration thermique des verres irradiés. — Nous avons dit que les verres irradiés conservaient leur coloration et la même intensité de R. P. E. à la température ordinaire. Cependant, si on les chauffe,

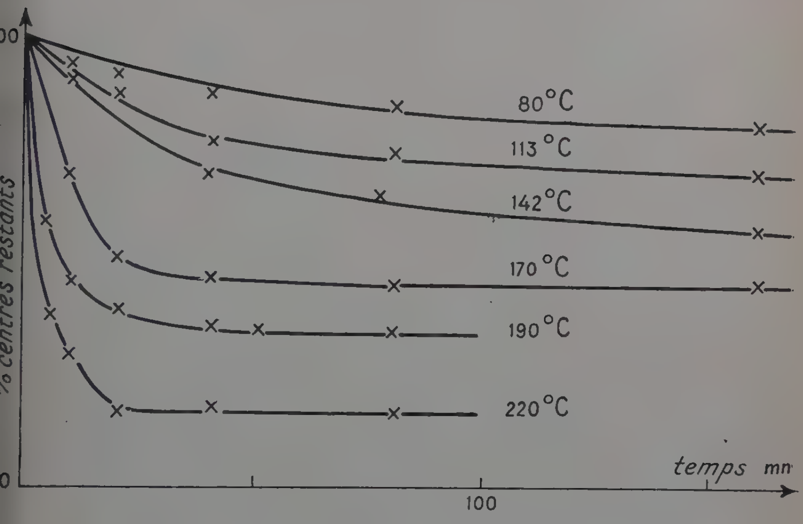


Fig. 27. — Évolution du nombre de centres en fonction de la température et de la durée de chauffe.

ces deux phénomènes disparaissent peu à peu. Nous avons étudié l'influence des deux facteurs intervenant dans cette disparition des centres colorés, température et temps de chauffe. Un échantillon était maintenu à une température déterminée, constante à $\pm 2^o$, pendant des temps croissant en proportion géométrique, et après chaque opération on mesurait par résonance le nombre de centres restants. Nous avons constaté (fig. 27) que ce nombre décroissait jusqu'à atteindre un palier, palier situé d'autant plus bas, et atteint d'autant plus rapidement, que la température de chauffe était plus élevée. Au-delà de 230°, la limite de sensibilité de notre montage ne nous permet d'ailleurs plus de connaître le pourcentage de centres restants.

Il est possible d'interpréter ce phénomène de la façon suivante : les

rayons γ créent dans le verre des centres colorés ou des radicaux libres qui correspondent chacun à un piège d'énergie bien déterminée W. Ce centre ne pourra disparaître que si l'énergie d'agitation thermique $3/2\,kT$ approche la valeur W. Ceci donne un moyen de connaître la répartition énergétique des centres colorés, tous les centres d'énergie $W \leqslant 3/2\,kT$ disparaissant peu à peu lorsqu'on chauffe à la température T. On constate que le nombre de centres disparaissant ainsi est, aux erreurs d'expériences près, proportionnel à T — T ambiante jusqu'à 200° C, si bien qu'il y a sensiblement le même nombre de centres pour chaque valeur de l'énergie, dans le domaine étudié, soit sensiblement entre $6{,}1.10^{-21}$ joule (20° C) et $10{,}5.10^{-21}$ joule (230° C). Au-dessus de cette dernière valeur, il ne reste que très peu de centres (moins de 5 p. 100, quantité inobservable avec notre appareil). En dessous de la limite inférieure, si des centres sont créés par l'irradiation, ils ne sont pas stables et disparaissent très rapidement.

Étude du chlorure de polyvinyle irradié. — Mode opératoire et saturation. — Cette étude a déjà été faite sur le produit en film (19). Nous avons préféré un mode opératoire légèrement différent, en utilisant des poudres de façon à pouvoir éliminer plus complètement le solvant. Cette poudre est placée dans un tube en verre, sous vide d'une pompe secondaire. Afin d'éliminer l'influence des centres colorés produits dans le verre, sans toucher au polymère, nous utilisons un tube en T (fig. 28), le vide étant fait par la branche a) le produit irradié en b) et l'étude de R. P. E. étant effectuée en c), après avoir chauffé dans un bec de gaz le verre, et l'avoir laissé refroidir. On est ainsi certain d'éliminer la résonance du verre, sans toucher à celle du polymère. L'irradiation est effectuée à la température ambiante, et nous avons vérifié que dans ces conditions, la durée du transport affecte peu le produit.

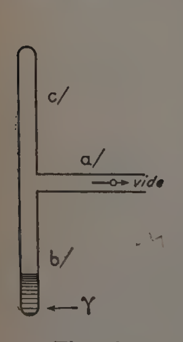


Fig. 28.

On observe une raie simple sans structure sur laquelle les mesures effectuées, comme pour le verre par référence à un échantillon de D. P. P. H., donnent :

$$\Delta g \simeq 0$$
$$\Delta H \simeq 32 \text{ gauss}$$

et la courbe de saturation est représentée figure 29.

Ces résultats sont légèrement différents de ceux qui avaient été obtenus pour le film par les auteurs cités en référence (19).

	Poudre	Film
Largeur de raie	32 gauss	46,5 gauss
Concentration de centres à la saturation	8.10^{-6}	$\simeq 1{,}6\ 10^{-6}$

Action de l'air. — Comme il a été constaté pour les radicaux libres formés dans les charbons (21) une entrée d'air dans le tube produit une décroissance du nombre de centres. Au bout de 1 heure leur concentration n'est plus que le dixième de la concentration initiale, et n'est plus mesurable avec notre appareillage (fig. 30).

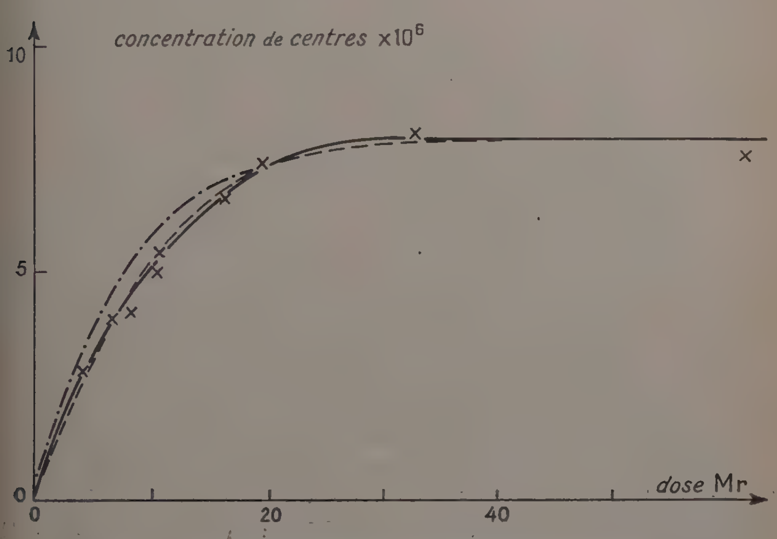


Fig. 29. — Évolution de la concentration en centres dans le PVC en fonction de la dose reçue.

———— Courbe expérimentale.
-------- Courbe théorique correspondant à une réaction d'ordre 2.
—.—.—. Courbe théorique correspondant à une réaction d'ordre 1.

De 2 à 40 minutes, la courbe de décroissance du signal peut se mettre sous la forme :

$$\frac{1}{[R]} = \frac{1}{[R]_0} + at$$

avec :

$$[R]_0 a \simeq 0{,}002 \text{ sec}^{-1}$$

qui est caractéristique d'une réaction du deuxième ordre par rapport à la concentration des radicaux, correspondant à l'équation différentielle :

$$\frac{d[R]}{dt} = -a[R]^2$$

Le phénomène est plus rapide avec l'oxygène pur ($a[R]_0 \simeq 0{,}0048$ sec^{-1}), considérablement plus lent avec l'azote ($a[R]_0 \simeq 0{,}0003$ sec^{-1}) mais conserve toujours la même allure.

Interprétation. — Dans le cas du plexiglas (métacrylate de méthyle), i était possible d'interpréter la structure de la raie de résonance, formée

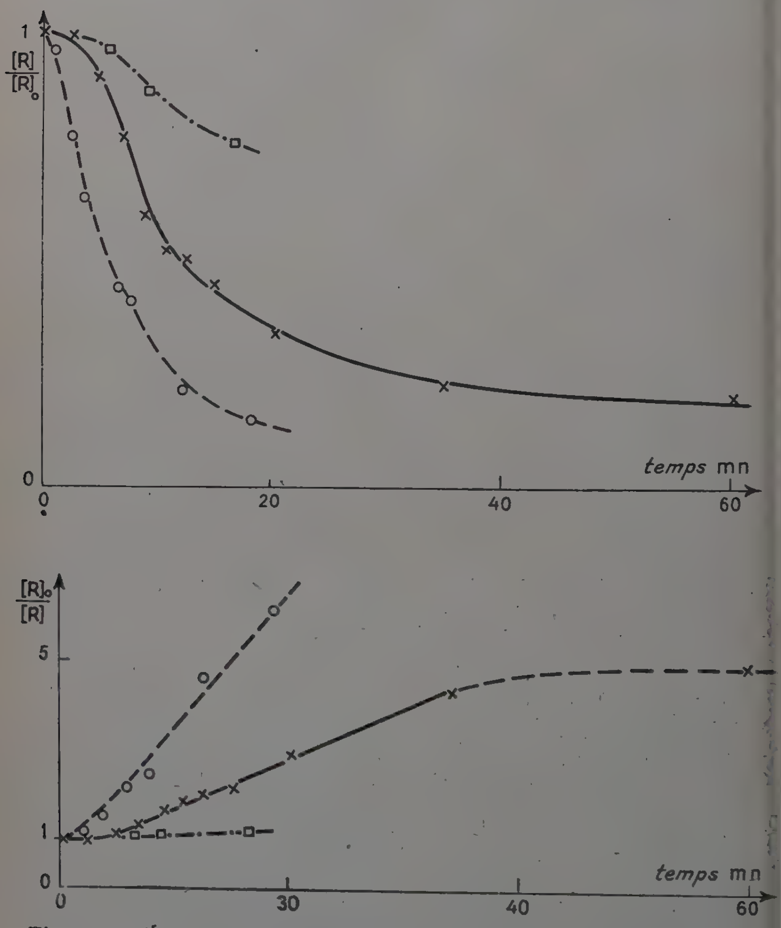


Fig. 30. — Évolution au cours du temps de la concentration des centres dans le PVC irradié, maintenu

× à l'air,
○ sous atmosphère d'oxygène,
□ sous atmosphère d'azote.

de trois pics d'intensités 1 — 2 — 1, en fonction de la nature des radi caux formés. Cette structure est caractéristique de l'interaction d'u spin électronique avec deux spins nucléaires de valeurs 1/2, correspon

dant donc à $I = 1, 0, -1$. Si l'on suppose une coupure en un point quelconque de la chaîne carbonée correspondant à la formule :

$$\begin{array}{ccccccc} & & CH_3 & & CH_3 & & \\ & & | & & | & & \\ \ldots - & & C & - CH_2 - & C & - CH_2 \ldots & \\ & & | & & | & & \\ & & O & & O & & \\ & & | & & | & & \\ & & CO & & CO & & \\ & & | & & | & & \\ & & CH_3 & & CH_3 & & \end{array}$$

les atomes les plus voisins de chaque électron radicalaire sont toujours, mis à part C et O de spin nul, deux atomes d'hydrogène.

L'étude du chlorure de polyvinyle irradié a montré l'existence d'une raie sans structure. Il est possible, *a priori*, d'admettre pour la chaîne :

$$\begin{array}{ccccc} & H & & H & \\ & | & & | & \\ \ldots - & C & - & C & - \ldots \\ & | & & | & \\ & H & & Cl & \end{array}$$

une coupure qui donnerait des radicaux $-CH_2^{\cdot}$ et des radicaux $-CHCl^{\cdot}$. Les premiers fournissant un triplet comme pour le plexiglas ; Cl ayant un spin de 3/2, les radicaux du deuxième type fourniront, dans le cas le plus général, une structure à huit pics ; il est donc fort possible que l'on observe seulement l'enveloppe de ces différentes raies. On obtiendrait un résultat analogue en considérant que les rayons γ arrachent un électron.

Une autre solution est possible, l'arrachement par les rayons γ d'un atome de chlore, donnant un radical :

$$\ldots CH_2 - \dot{C}H - CH_2 \qquad \text{ou} \qquad \ldots CH_2 - \dot{C}H - CHCl \ldots$$

et du chlore gazeux (les radicaux Cl, plus mobiles, émigreraient et se recombineraient). Cette structure correspondrait bien à une raie simple. Dans ce cas, l'étude effectuée ne permet pas de conclure.

D'autres techniques physico-chimiques (mesure des masses molaires par la diffusion de la lumière) justifient ce deuxième mécanisme (18).

L'action de l'air semble due à l'oxygène : en effet, quand on passe de l'air à l'oxygène, alors que la pression partielle de ce dernier est sensiblement multipliée par 5, la constante $a[R]_0$ est multipliée par $2{,}4 \# \sqrt{5}$. La faible évolution subsistant dans l'azote peut provenir du fait que nous utilisons de l'azote commercial qui n'est peut-être pas

rigoureusement exempt d'oxygène. Un atome d'oxygène interviendrait donc, pour établir un pont entre deux radicaux voisins, ce qui expliquerait l'ordre 2 trouvé pour la réaction.

Enfin l'équation de la courbe de saturation peut se mettre sous la forme :

$$[R] = 8 . 10^{-6} \text{ th } 0,08 \, It$$

solution de l'équation différentielle :

$$\frac{d[R]}{dt} = kI - k'IR^2$$

avec :

$$[R]_{max} = \left(\frac{k}{k'}\right)^{\frac{1}{2}} = 8 . 10^{-6}$$

$$(kk')^{\frac{1}{2}} = 0,08$$

$$\left(\frac{dR}{Idt}\right)_0 = k = 0.64 \;\; 10^{-6} \text{ mole/g/Mr}$$

$$k' = 10^4.$$

Mais il faut remarquer qu'il y a peu de différence entre les courbes théoriques correspondant à des réactions de premier ou deuxième ordre de la forme :

$$y = A(1 - e^{-ax})$$

et :

$$y = A \text{ th } bx. \qquad \text{(fig. 29)}$$

La disparition des centres au cours de la formation serait donc aussi une réaction du second ordre, par exemple réaction entre deux centres actifs dont la migration est facilitée par l'action du rayonnement.

CONCLUSION

Au cours de cette étude, nous avons analysé l'influence de quelques facteurs sur la sensibilité du spectromètre à résonance paramagnétique électronique, ce qui nous a permis d'améliorer les performances de l'appareil initialement construit. Nous avons montré ensuite que l'utilisation de ces techniques pouvait apporter de nombreux renseignements aux physico-chimistes. Notre but n'était pas de passer en revue toutes les applications possibles, mais, à propos de deux exemples, de montrer comment l'on pouvait :

— mettre en évidence certains intermédiaires de réactions chimiques,

— déterminer la nature des radicaux produits par irradiation,

— effectuer le dosage de ces radicaux,
— étudier la cinétique de réactions où interviennent ces radicaux.

Nous avons eu la satisfaction, depuis le début de notre travail, de constater que de puissantes firmes industrielles s'attachaient à produire un spectromètre de plus en plus sensible (aujourd'hui plus sensible que notre propre appareillage), utilisable par des non-spécialistes, justifiant ainsi le but que nous nous étions proposé d'utiliser cette nouvelle technique dans la recherche chimique. Nous espérons avoir contribué à prouver que la R. P. E. est aujourd'hui un outil puissant (bien que, certes, non universel) indispensable au physico-chimiste.

BIBLIOGRAPHIE

(1) ARCHER (M. S.), ROEBUCK (D. S. P.) et WHITBY (F. J.). — *Nature*, 1954, **174**, 754.
(2) BERTHET (G.). — *C. R. Acad. Sci.* (Fr.), 1955, **240**, n° 1, 57, et *Thèse Doct. Sci. Phys. Paris*, 1957.
(3) BIZETTE (H.). — *J. Phys. Radium* (Fr.), 1951, **12**, 161.
(4) DUCHÊNE (J.) et ROCH (J.) (*sous presse*).
(5) FEHER (G.). — *Bell. Syst. Tech. Jal.*, 1957, **36**, n° 2, 449.
(6) FOEX (G.). — *Bull. Soc. Chim.* (Fr.), 1949, mise au point D 7.
(7) GRIVET (P.). — *Cahiers de Physique*, 1956, n° 65, 20.
(8) HODGMANN (C. D.). — *Handbook of Chemistry and Physics*, 2441.
(9) INGRAM (D.). — *Free Radicals.*
(10) KLEMM (W.) et HOSCHEN (E.). — *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, 1936, **226**, 359.
(11) MONTGOMERY (C.). — *Technique of Microwave measurements.*
(12) PERAKIS (N.) et WUCHER (J.). — *C. R. Acad. Sci.* (Fr.), 1952, **235**, 354.
(13) ROCH (J.). — *C. R. Acad. Sci.* (Fr.), 1958, **247**, n° 1, 59-62.
(14) ROCH (J.). — *C. R. Acad. Sci.* (Fr.), 1959, **248**, n° 5, 663.
(15) ROCH (J.). — *C. R. Acad. Sci.* (Fr.), 1959, **248**, n° 25, 3549-3551.
(16) ROCH (J.). — *C. R. Acad. Sci.* (Fr.), 1959, **249**, n° 1, 56.
(17) ROCH (J.). — *C. R. Acad. Sci.* (Fr.), 1960, **250**, n° 12, 2167.
(18) ROUGEE (M.). — *Symposium de Wiesbaden* (*sous presse*).
(19) SCHUN-ICHI OHNISHI, MICHIE KASHIWAGI, YUICHI IKODA et ISAMU NITTA. — *Conférence Warsaw*, 8-12 septembre 1959.
(20) SELWOOD (P.). — *Magneto chemistry*, 329.
(21) UEBERSFELD (J.). — *Ann. Phys.*, 1956, **1**, 396-461, et *Thèse Doct. Sci. Phys. Paris*, 1955.

Imprimé avec les *Annales de Physique*. *Le Gérant* : G. MASSON.

DÉPÔT LÉGAL : 1960, 3e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 3380, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 4151. — 9-1960.



DISPOSITIF
POUR L'ÉTUDE DE LA RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ÉLECTRONIQUE EN EXCITATION CIRCULAIRE

APPLICATION À L'ÉTUDE DES SOLUTIONS DE LITHIUM DANS L'AMMONIAC LIQUIDE (1)

Par André CHARRU

INTRODUCTION

Ayant déjà collaboré aux premiers travaux du Laboratoire dans le omaine des hyperfréquences, et ayant en particulier réalisé un polarinètre hertzien à 3 000 MHz (9), j'ai été vivement engagé par M. le Proesseur Servant à modifier ce dernier montage pour en faire un specromètre destiné à l'étude de la résonance paramagnétique électronique. I. Servant me suggérait d'employer — comme cela avait été fait pour a résonance ferromagnétique des ferrites (2) — un dispositif à excitation irculaire et voyait, dans le biréfringent quart d'onde que j'avais réaisé, le moyen d'y parvenir. On verra que ce même biréfringent m'a ermis de réaliser en même temps un coupleur directif original qui est ine des caractéristiques de mon montage.

Parmi les sujets d'études possibles. M. Servant me proposait d'étulier les solutions de lithium dans les amines et l'ammoniac liquides lont M. le Professeur Kastler avait signalé l'intérêt lors d'un de ses assages au Laboratoire. En fait, j'ai surtout étudié les solutions dans 'ammoniac liquide. J'ai mis alors en évidence des signaux à forme omplexe que j'ai cherché à analyser.

(1) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Bordeaux our obtenir le grade de Docteur ès Sciences physiques et soutenue le 5 octobre 1958 devant la Commission d'examen.

Au cours de cet exposé je vais d'abord rappeler succintement quel-ques notions sur la résonance paramagnétique électronique (on trouvera par ailleurs des exposés plus complets (31)). Ensuite je décrirai l'appa-reil que j'ai réalisé en insistant particulièrement sur ses organes origi-naux. Puis j'exposerai les résultats expérimentaux que j'ai obtenus dans l'étude des solutions de lithium dans l'ammoniac liquide. Enfin après avoir montré l'influence possible du champ démagnétisant de haute fréquence sur la forme des signaux de résonance paramagné-tique, je donnerai une interprétation des résultats expérimentaux obtenus.

PREMIÈRE PARTIE

RAPPELS SUR LA RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ÉLECTRONIQUE

INTRODUCTION

La relation fondamentale de la théorie des quanta $h\nu = E_2 - E_1$, où E_2 et E_1 sont les énergies des niveaux entre lesquels se produit une transition montre que, dans le domaine ultrahertzien, on pourra attein-dre des niveaux beaucoup plus rapprochés qu'en optique puisque la fréquence ν est beaucoup plus petite. Les études de résonance parama-gnétique mettent directement en évidence les transitions entre sous niveaux Zeeman dont l'écart est donné par $\Delta E = g\beta H$ où g est le facteur de Landé du niveau, β le magnéton de Bohr et H l'intensité du champ magnétique statique.

Dans les procédés de détection « radioélectrique » de la résonance paramagnétique, on soumet l'échantillon paramagnétique à une onde électromagnétique de fréquence ν et à un champ magnétique H ortho-gonal au champ magnétique de haute fréquence. Lorsque, entre la fré-quence ν et l'amplitude H existe la relation $h\nu = g\beta H$, il y a induction au sein de la matière, d'une transition entre sous niveaux magnéti-ques. Cela se traduit par l'apparition d'une susceptibilité complexe $\chi = \chi' - j\chi''$. Les variations de χ' et χ'' sont décrites théoriquement comme on le verra, par les équations de Bloch, en fonction de la fré-quence ν de l'onde. Expérimentalement il est plus aisé de maintenir la fréquence de l'onde fixe et de faire varier le champ magnétique, les générateurs hyperfréquences étant, en général, monochromatiques. Il faut cependant noter que la description des courbes de résonance en fonction du champ n'est pas absolument équivalente à celle que l'on obtient en fonction de la fréquence, mais Lacroix (36) a montré qu'il

'y a de différence notable que dans le cas des raies larges. L'étude des ignaux étroits que nous envisagerons peut donc être faite indifférem- nent en prenant comme variable le champ ou la fréquence.

Les transitions de résonance paramagnétique sont produites par un hamp tournant de haute fréquence. On envoie habituellement cepen- ant sur la substance une onde polarisée rectilignement et on admet ue, seule une des deux composantes circulaires en lesquelles on peut écomposer une vibration rectiligne produit la transition de résonance. Cependant il n'en reste pas moins que la détermination du signe du irculaire qui produit la transition de résonance permet de contrôler le igne du facteur de Landé. L'appareil que je décrirai dans la deuxième artie donne cette possibilité.

Les substances dont on étudie le plus facilement la résonance para- nagnétique électronique sont incontestablement les éléments de transi- ion de la classification périodique. En plus des électrons de valence, s possèdent des couches internes incomplètes et sont souvent para- nagnétiques les électrons n'étant pas tous appariés. Les premiers tra- aux de résonance paramagnétique électronique ont été précisément ffectués par Zavoisky en 1945 (51) sur des sels paramagnétiques.

Mais il existe d'autres substances où l'on peut observer cette réso- ance : ce sont les composés anormaux où les liens chimiques qui neu- ralisent le magnétisme de spin sont modifiés ou brisés de façon à faire pparaître au sein de l'échantillon des spins non compensés : substances radiées où sont créés par exemple des centres F, radicaux libres, cer- ins charbons, semi-conducteurs contenant des impuretés, solutions de nétaux alcalins dans les amines... La théorie de la résonance dans ces ubstances est beaucoup moins avancée mais les études expérimentales ont nombreuses. Enfin les solides métalliques sont formés d'ions sphé- iques baignant dans une mer d'électrons de conduction qui peuvent onner lieu à des phénomènes de résonance électronique. Cette réso- ance difficile à mettre en évidence a cependant été observée dans les nétaux alcalins extrêmement divisés.

CHAPITRE PREMIER

Le phénomène de résonance paramagnétique électronique.

Transitions de résonance paramagnétique électronique. — Soient eux niveaux atomiques E′ et E″ caractérisés par les nombres quanti- ues J′ et J″. Dans un champ magnétique H chaque niveau est décom- osé en $(2J' + 1)$ et $(2J'' + 1)$ sous niveaux caractérisés par les nombres

quantiques M. Si $J' = J'' = \frac{1}{2}$ (fig. 1) il y a deux valeurs possibles d
M′ et M″ : $\pm \frac{1}{2}$. La transition optique $J' \rightarrow J''$ est ainsi décomposée en

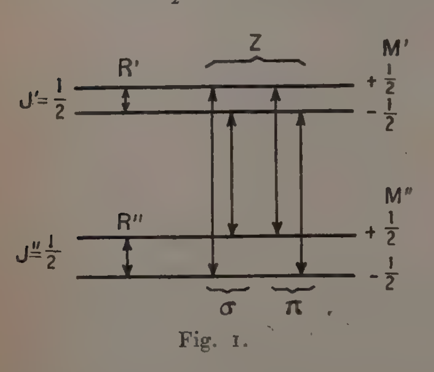


Fig. 1.

4 transitions : 2 transitions π ($\Delta M = 0$) et 2 transitions σ ($\Delta M = \pm 1$). Cela constitu l'essentiel de l'effet Zeeman es toutes les transitions Z sont du domaine optique.

Mais on peut aussi envisage des transitions notées R′ et R sur la figure 1 : ce sont de transitions du domaine hertzie de résonance paramagnétiqu électronique. L'écart énergé tique entre deux sous-niveau est en effet très petit ; il es donné par $\Delta E = g\beta H$ comme nous l'avons déjà indiqué.

Représentation classique du phénomène. — La représentatio classique du phénomène est la même que celle que l'on envisage en résonance nucléaire. Les ordres de grandeur et les signes des moment magnétiques et des champs sont évidemment différents dans les deu phénomènes, mais le schéma classique reste le même. On assimile un spin isolé à un système ayant un moment cinétique $I\hbar$ et un momen magnétique associé, colinéaire, $\mathcal{M}$ tel que $\mathcal{M} = \gamma I \hbar$ où γ est le rappor gyromagnétique. L'étude du mouvement d'un spin isolé dans un champ magnétique sous l'action d'une excitation circulaire trans verse (1) constitue la première étape de cette théorie classique don nous allons rappeler sommairement les hypothèses et les principau résultats.

Équations de Bloch. — Pour mettre en évidence l'absorption due à l résonance il faut introduire la notion fondamentale de temps de relaxa tion. Les temps de relaxation caractérisent l'amortissement au mouve ment des spins. C'est-à-dire que l'orientation de chaque spin n'est pa instantanée car leur mouvement est freiné par les interactions avec l « milieu » et par les interactions des spins entre eux. On caractérise ce interactions par deux temps de relaxation : le temps de relaxatio spin — milieu désigné par T_1 qui est le temps moyen que mettent le spins pour s'orienter dans le champ statique et le temps de relaxatio spin — spin désigné par T_2 qui est le temps moyen que mettent les spin pour que s'établisse la mise en phase de leur mouvement.

A partir de ces données on établit les équations du mouvement d spin. Un exposé complet a été fait par M. Grivet (24). La résolution de

équations permet, en dernière analyse, de déterminer la susceptibilité χ de la substance au voisinage de la résonance (susceptibilité transverse) en fonction de la susceptibilité χ_0 en champ statique (susceptibilité longitudinale). Le terme réel χ' et le terme imaginaire χ'' sont :

$$\chi' = \frac{1}{2}\chi_0\omega_0 T_2 \frac{T_2(\omega_0 - \omega)}{1 + T_2^2(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}$$

$$\chi'' = \frac{1}{2}\chi_0\omega_0 T_2 \frac{1}{1 + T_2^2(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}$$

où ω_0 est la pulsation de résonance, ω la pulsation de l'onde, H_1 l'amplitude du champ tournant. Les variations de χ' et χ'' avec la pulsation sont indiquées figure 2 ; elles ont l'allure d'une courbe de dispersion et

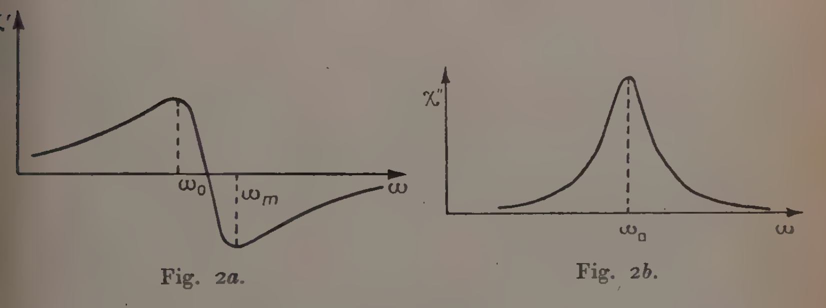


Fig. 2*a*. Fig. 2*b*.

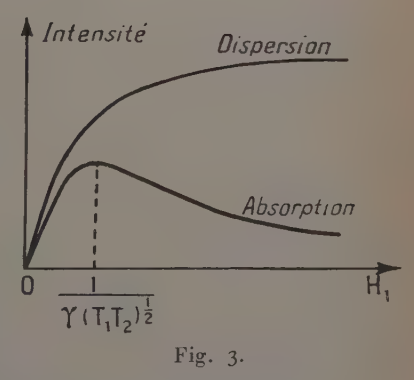


Fig. 3.

d'une courbe d'absorption. L'amplitude H_1 du champ haute fréquence est, en général, très petite et le terme $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2$ est alors négligeable. Mais si H_1 devient important on obtient alors une variation de l'intensité du maximum d'absorption ou de dispersion qui est indiquée figure 3. On montre ainsi la saturation de l'absorption que d'autres considérations quantiques permettent par ailleurs de prévoir. La dispersion au contraire ne présente pas le phénomène de saturation. Lorsque H_1 est petit on voit qu'il est donc équivalent d'étudier χ' et χ''. L'étude χ'' est plus simple expérimentalement que celle de χ' et c'est pourquoi on n'étudie en général que l'absorption paramagnétique.

Cette théorie classique donne une représentation simple du phénomène de résonance mais ne saurait le décrire pleinement. En effet, il

est une notion qui n'est jamais introduite, c'est celle de quantification à laquelle est évidemment liée celle de niveaux d'énergie et de population de niveaux. Le point de vue mécanique ne peut donc englober tout le phénomène. Si cette représentation est assez proche du phénomène physique c'est parce que, dans le domaine ultrahertzien, l'aspect ondulatoire du rayonnement est prépondérant et l'aspect « grains d'énergie » auquel est lié celui de quanta est davantage estompé qu'en optique classique puisque la fréquence est beaucoup plus petite.

Intensité des raies de résonance paramagnétique. — La différence d'énergie entre les deux niveaux entre lesquels se produit la transition de résonance est $h\nu$. Si n_1 est le nombre d'atomes se trouvant au niveau fondamental et n_2 le nombre d'atomes se trouvant au niveau excité, on montre que l'intensité I du maximum de la raie d'absorption de largeur $\Delta\nu$ est proportionnelle à $h\nu(n_1 - n_2)\rho(\nu)\frac{\delta\nu}{\Delta\nu}$ où $\rho(\nu)$ est la densité d'énergie de l'onde et $\delta\nu$ la bande de fréquence de l'émetteur. D'où l'on déduit que la puissance absorbée est $I\Delta\nu = KWh^2\nu^2 n_1$, K étant une constante et W l'énergie de l'onde (soit $W = \rho(\nu)\delta\nu$).

On peut alors faire les remarques suivantes :

1° l'intensité du signal est proportionnelle au carré de la fréquence d'excitation ; il y a donc intérêt à utiliser des fréquences aussi élevées que possible.

2° pour une fréquence d'excitation donnée, le produit $I\Delta\nu$ est proportionnel au nombre de centres paramagnétiques entrant en résonance. A partir d'une substance de référence on peut donc déterminer le nombre de centres paramagnétiques de n'importe quelle substance par comparaison de la surface des raies de l'une et de l'autre.

3° pour un nombre de centres donné, le maximum du signal est d'autant plus intense que le signal est plus étroit : ainsi un ion paramagnétique donnant une raie environ 100 fois plus large qu'un radical libre, il faudra une quantité de sel contenant 100 fois plus de centres paramagnétiques que n'en contient l'échantillon du radical pour obtenir un signal identique.

CHAPITRE II

Détection radioélectrique de la résonance paramagnétique électronique.

La substance paramagnétique que l'on étudie est placée dans une cavité électromagnétique en un maximum de champ magnétique haute fréquence. On va étudier le comportement de la cavité vide, puis contenant l'échantillon.

Une cavité électromagnétique peut être représentée par un circuit résonnant R, L, C (fig. 4) couplé par un transformateur idéal de rapport n à la ligne d'impédance caractéristique Z_0

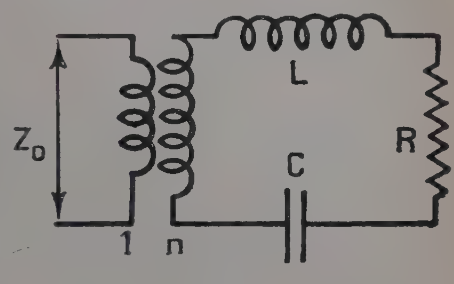


Fig. 4.

Étude de la cavité vide. — Le coefficient de surtension de la cavité vide non couplée est $Q_0 = \frac{L\omega_0}{R}$ où ω_0 est la pulsation propre de la cavité. Le couplage de la cavité à la ligne modifie le fonctionnement de la cavité, de sorte qu'il faut ajouter une nouvelle impédance $Z_0 n^2$ en série avec R dans le circuit équivalent. La surtension devient $Q = \frac{L\omega_0}{R + n^2 Z_0}$ d'où, en posant $\frac{n^2 Z_0}{R} = \alpha$ (coefficient de couplage) on a : $Q_0 = Q(1 + \alpha)$. L'impédance de la cavité est :

$$Z = R + j\left(L\omega - \frac{1}{C\omega}\right).$$

La modification du fonctionnement de la ligne par la résonance de la cavité se traduit par une impédance placée au bout de la ligne et de valeur $\frac{Z^*}{n^2}$ où Z^* est l'expression complexe conjuguée de Z. Le coefficient de réflexion de la cavité est ainsi :

$$\rho = \frac{\frac{Z^*}{n^2} - Z_0}{\frac{Z^*}{n^2} + Z_0}$$

soit, au moment de la résonance :

$$\rho = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}.$$

La cavité contient une substance paramagnétique de susceptibilité χ. — Si la cavité était pleine de substance paramagnétique l'inductance serait $jL(1 + 4\pi\chi)\omega$. Comme il y a très peu de substance, cette inductance est $jL(1 + \zeta\chi)\omega$ où ζ est un coefficient de remplissage inférieur à 4π. L'impédance est donc, à la résonance, avec $\chi = \chi' - j\chi''$:

$$Z = R + jL\zeta\omega_0\chi' + L\omega_0\zeta\chi''.$$

La variation du coefficient de réflexion de la cavité $\Delta\rho$ est donnée, à partir de la variation ΔZ de l'impédance par :

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\Delta Z^*}{Z^* - n^2 Z_0} - \frac{\Delta Z^*}{Z^* + n^2 Z_0}$$

soit :

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{-2jL\omega_0\chi^* n^2\zeta Z_0}{R^2(1-\alpha^2)}.$$

Ainsi le coefficient de réflexion s'écrit :

$$\rho = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} - \frac{2j\alpha Q_0\zeta\chi^*}{(1+\alpha)^2} \quad \text{soit} \quad \rho = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} + \frac{2\alpha Q_0\zeta}{(1+\alpha)^2}(\chi'' - j\chi').$$

Il s'agit de mettre en évidence l'apparition de χ'' ou de χ' au momer de la résonance paramagnétique, la cavité étant elle aussi accordée à résonance. Remarquons que $\frac{1-\alpha}{1+\alpha}$ est le coefficient de réflexion e l'absence de résonance paramagnétique ; χ'' est donc en phase ave l'onde réfléchie et χ' est en opposition de phase.

Détection de χ' et de χ''. — On utilise en général une détection quadra tique. Le détecteur est un simple cristal qui donne un signal propo tionnel à la puissance (lorsque le niveau du signal est convenable).

Le système de détection le plus simple consiste à placer, en amont d la cavité, une sonde courte dans laquelle est induite une tension propo tionnelle à l'amplitude du champ existant au point où elle se trouve c'est-à-dire à la somme de l'amplitude incidente et de l'amplitude réfle chie qui, seule, porte le signal de résonance. On sait que, suivant la position de la sonde dans un système d'ondes stationnaires, la phase de la tension induite dans la sonde varie, cette variation étant de lorsque la sonde se déplace d'une demie longueur d'onde dans le guide Ainsi en un maximum du train d'ondes stationnaires la tension est e phase avec χ'' qui apparaît seul, le terme en χ' étant en opposition d phase. Par un déplacement convenable de la sonde, on peut, a contraire, faire apparaître χ' et annuler la contribution du term en χ''. Le premier montage que j'avais réalisé était basé sur ce prin cipe, et j'ai obtenu des signaux purs en χ' et χ'' conformément au calculs (11).

Cependant une simple sonde ne prélève qu'une faible partie de l'éner gie de l'onde et l'appareil manque de sensibilité. Et comme il n'est pa utile d'étudier à la fois χ' et χ'' j'ai cherché à recueillir dans sa quas totalité l'onde réfléchie seule — comme cela est d'ailleurs obtenu pa les systèmes de coupleurs directionnels habituellement utilisés — qu ne permet d'obtenir que le signal en χ''. Si $\sqrt{P}$ est l'amplitude de l'onde incidente, l'amplitude de l'onde réfléchie (au niveau de la cavité) es $\rho\sqrt{P}$ et le signal S obtenu est proportionnel à la puissance de l'onde réfléchie soit $S = \Gamma\rho\rho^* P$ où Γ est une constante du détecteur utilisé. Il vient alors :

$$S = \Gamma P \left\{ \left(\frac{1-\alpha}{1+\alpha}\right)^2 + \frac{4\alpha^2 Q_0^2\zeta^2}{(1+\alpha)^4}(\chi''^2 + \chi'^2) + \frac{4\alpha Q_0\zeta}{(1+\alpha)^3}(1-\alpha)\chi'' \right\}$$

Le paramètre qui joue un rôle essentiel est le coefficient de couplage α. En général on n'adapte pas la cavité au guide de sorte que $\alpha \neq 1$. Les termes carrés en χ'^2 et χ''^2 deviennent donc négligeables :

$$S = \Gamma P \left\{ \left(\frac{1-\alpha}{1+\alpha}\right)^2 + \frac{4\alpha Q_0 \zeta}{(1+\alpha)^3}(1-\alpha)\chi'' \right\}$$

La recherche de la sensibilité optimum conduit à déterminer la valeur de α qui rende $\frac{1-\alpha}{(1+\alpha)^3}$ maximum. La dérivée de ce coefficient par rapport à α s'annule pour $\alpha = (2 \pm \sqrt{3})$. Bien que la valeur $(2+\sqrt{3})$ présente certains avantages (4), il m'a paru préférable de choisir $(2-\sqrt{3})$. Le couplage est moins fort et les risques d'accrochage du klystron et de la cavité sont moins grands. Le signal est alors :

$$S = \Gamma P\left(\frac{1}{3} + 0{,}4 Q_0 \zeta \chi''\right).$$

Signalons enfin que Uebersfeld a montré (49) qu'il est possible d'obtenir un signal en χ' en désaccordant légèrement la cavité résonante ; on peut obtenir, avec un désaccord convenable, uniquement χ'. Cela montre aussi que, pour avoir un signal pur en χ'' il faut que la cavité soit exactement à la résonance, sinon on peut avoir un mélange de dispersion et d'absorption. On peut d'ailleurs se prémunir contre un déréglage éventuel de la cavité, en remarquant que le bruit de fond est minimum au moment de la résonance.

DEUXIÈME PARTIE

DISPOSITIF D'ÉTUDE DE LA RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ÉLECTRONIQUE A 3 000 MHz, EN EXCITATION CIRCULAIRE

INTRODUCTION

J'ai réalisé un spectromètre en vue d'étudier la résonance paramagnétique électronique à 3 000 MHz. Le guide d'onde circulaire est suivi d'une cavité électromagnétique également circulaire fonctionnant dans le mode TE_{113} ; la cavité est couplée au guide moyen d'un iris et elle est excitée par une onde polarisée circulairement obtenue au moyen d'un biréfringent quart d'onde. Il est ainsi possible :

— de contrôler le signe du facteur de Landé,

— de réaliser, comme on le verra, un coupleur directif utilisant l
propriété suivante : le quart d'onde se comporte vis-à-vis d'une ond
qui le traverse dans un sens puis dans l'autre comme un biréfringen
demi-onde ; on peut ainsi isoler commodément la vibration réfléchie d
la vibration incidente, la première ayant tourné de 90° par rapport à l
seconde.

Le champ magnétique statique est longitudinal ; il est produit pa
deux bobines à air en position d'Helmholtz. Le balayage du cham
magnétique permet d'obtenir sur un écran d'oscilloscope une courbe d
résonance.

CHAPITRE III

Ensemble hyperfréquence.

Générateur dans la bande des 3 000 MHz. — J'ai utilisé d'abor
un klystron réflex faible puissance 726 A, puis un klystron Thomso
Houston équivalent TH 2 726 A. La fréquence au centre de la bande es
de l'ordre de 3 300 MHz. La puissance délivrée est environ 80 mW. Le
tensions convenables sont fournies par une alimentation stabilisé
Derveaux ALK 51. J'ai adjoint à cette alimentation :

— une batterie d'accumulateurs 6,3 V (montée en tampon sur le sec
teur continu) qui peut remplacer la tension alternative de chauffage d
filament,

— un potentiomètre de réglage fin de la tension destinée au réflec
teur qui permet de faire varier la fréquence d'émission d'une trè
petite quantité et de rattraper éventuellement une légère dérive de fré
quence,

— une batterie de piles sèches pouvant se substituer à la tensio
redressée fournie par l'alimentation pour le réflecteur et assurant ains
une meilleure stabilité.

L'antenne du klystron débouche sur une ligne coaxiale accordabl
de 50 Ω prolongée par un câble de même impédance caractéristiqu
qui achemine la haute fréquence à l'antenne du guide d'onde.

Le guide d'onde. — Le mode dominant des guides circulaires est l
mode TE_{11}. La structure de l'onde est, au centre, équivalente à cell
d'une onde plane se propageant en espace libre. La longueur d'onde d
coupure est 3,41 R (R étant le rayon du guide). Le guide d'onde utilis
est en cuivre rouge poli intérieurement et il a un diamètre intérieur d
6,9 cm. La fréquence utilisée étant 3 340 MHz, soit $\lambda = 8,98$ cm, la lon

gueur d'onde dans le guide est 13,6 cm. On se trouve assez loin de la longueur d'onde de coupure (11,75 cm) et l'on peut ainsi modifier aisément la phase de l'onde qui se propage dans le guide.

Ce guide est excité par une antenne diamétrale accordée par un piston coaxial et par un piston court-circuitant le guide. On dispose après l'antenne un premier atténuateur fixe placé dans le plan vertical contenant l'antenne (plan de vibration) (fig. 7). Il est constitué par une mince plaque de bakélite recouverte de Dag (graphite colloïdal). L'atténuation introduite est 6 db ; l'ondemètre est ainsi découplé de l'antenne.

Mesure de la fréquence de l'onde. — J'ai utilisé un ondemètre coaxial à absorption Derveaux OR 31. L'ondemètre est excité par une boucle et il est couplé au guide par une petite sonde électrique. Lorsque l'ondemètre est à la résonance on note une diminution de l'énergie propagée dans le guide. Cependant j'ai été amené à modifier le dispositif de détection de la résonance en cherchant à observer l'apparition de la tension excitant l'ondemètre au moment de la résonance (fig. 5). Cette tension est assez importante de sorte qu'on peut diminuer la longueur de la sonde qui couple l'ondemètre au guide ; ainsi la résonance de l'ondemètre perturbe de façon tout à fait négligeable la propagation dans le guide (absorption de l'ordre de 1 p. 100) et l'ondemètre est absolument autonome. Il est aisé de déterminer la fréquence à 1 MHz près, soit avec une précision de 3×10^{-4}.

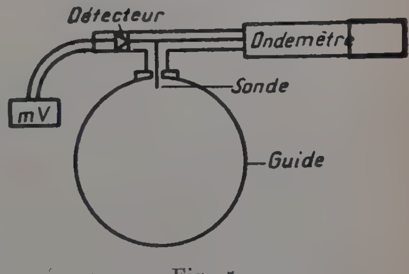


Fig. 5.

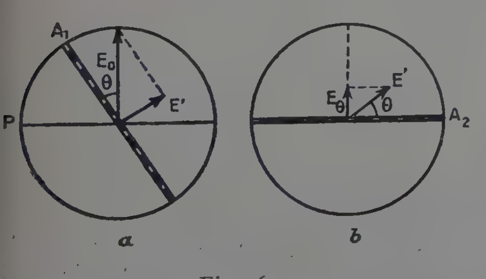


Fig. 6.

Atténuateur variable. — Le principe de cet atténuateur est d'utiliser le dichroïsme rectiligne que présente une mince lame de bakélite recouverte de graphite colloïdal (Dag). Si le champ électrique E_0 de l'onde se propage le long d'une telle lame A_1 (fig. 6 *a*) la composante $E_0 \cos \theta$ suivant la lame est progressivement absorbée de sorte que seule émerge la composante E'. Un deuxième élément absorbant A_2, fixe et perpendi-

culaire à la direction initiale de E_0, redresse le champ électrique do l'amplitude est finalement $E_\theta = E_0 \sin^2\theta$. L'atténuation est donc fon tion de l'orientation de la lame mobile.

Un atténuateur reposant sur ce principe a déjà été décrit (48) M. Loudette en a réalisé un modèle simplifié (39) ; la figure 7 représen le schéma de celui que j'ai construit (8). Chaque élément A_1 ou A_2 e constitué par deux lames terminées en créneaux qui peuvent jouer rôle d'atténuateur dans les deux sens et, de plus, une mince band métallique *r* réfléchit la composante dans le plan de la lame qui n'aura pas été complètement absorbée. Enfin un troisième élément fixe A' redresse éventuellement le champ électrique de l'onde de retour afi

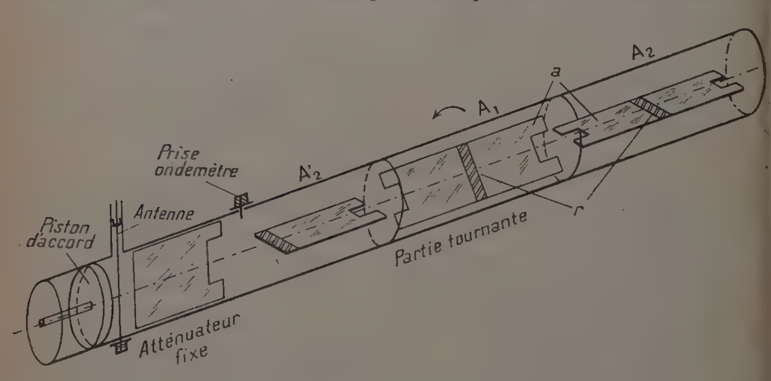


Fig. 7.

d'éviter que, par composition avec le champ incident, la polarisation d l'onde soit modifiée.

J'ai contrôlé le fonctionnement de cet atténuateur :

1° à l'aide d'une sonde tournante qui sera décrite plus loin on vérifi que la polarisation de l'onde est toujours rectiligne et que la directio de la polarisation est indépendante de la position de l'élément tour nant ;

2° à l'aide d'un mesureur d'onde stationnaire on vérifie que le tau d'ondes stationnaires introduit par l'atténuateur est très voisin de 1.

Enfin notons que l'atténuation maximum est supérieure à 30 db.

Sonde tournante analyseur. — Dans le mode TE_{11} des guides cir culaires, le vecteur électrique de l'onde est transverse dans toute la sec tion du guide et, de plus, il est radial au niveau de la paroi. Une sond courte tournant autour de l'axe du guide au niveau de la paroi détect le champ existant au point où elle se trouve et donne une indicatio fonction de l'amplitude de ce champ qui varie sinusoïdalement ave

l'orientation. Il se trouve que les variations de ce champ obéissent à la même loi sinusoïdale que celle de la projection du vecteur électrique existant au centre du guide sur le même rayon vecteur. On a l'équivalent de la loi de Malus bien connue en optique : mais on mesure ici *le champ total* existant au niveau de la paroi où est placée la sonde, champ qui se trouve être proportionnel à *la projection du champ* existant au centre du guide sur le rayon vecteur considéré (40).

On a donc un moyen commode de contrôler l'état de polarisation au centre du guide en étudiant la configuration du champ au niveau de la paroi avec une sonde tournante. Cela est indispensable car le mode TE_{11} est un mode instable ; le guide n'avant aucune direction privilégiée, un obstacle quelconque peut faire tourner le plan de polarisation de l'onde ou même dépolariser l'onde. Une simple rotation du plan de polarisation s'observe par le fait que l'orientation de la sonde donnant l'indication maximum n'est plus parallèle à l'antenne, le minimum restant nul. Si le minimum n'est plus nul, cela signifie qu'au centre du guide l'onde n'est plus polarisée rectilignement, et la sonde donne une représentation polaire de la vibration qui existe au centre du guide.

En résumé, au centre du guide peut se propager une onde de polarisation quelconque et une sonde tournante permet d'analyser l'état de polarisation de cette onde.

Réalisation de la sonde. — La sonde proprement dite est fixée sur un tronçon de guide épais en bronze A (fig. 8) de 10 cm de longueur qui peut tourner autour de deux pièces fixes B. Les parties de recouvrement sont longues (3 cm) et sont ajustées avec soin, de sorte que la transition ne constitue aucune discontinuité du point de vue haute fréquence. La partie tournante porte un tambour divisé permettant de déterminer la position de la sonde.

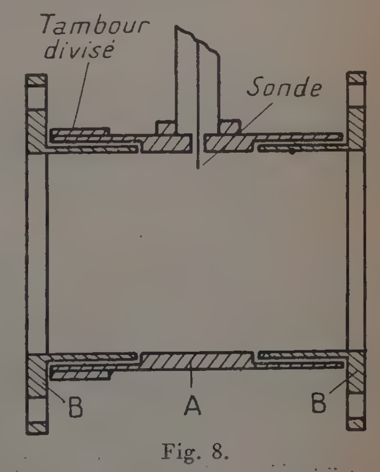


Fig. 8.

La construction de la sonde proprement dite a été particulièrement soignée. La figure 9 montre les détails des trois parties essentielles.

A : une tête de palmer règle l'enfoncement de la sonde S (fine tige de laiton) par l'intermédiaire d'une tige isolante I ;

B : un piston d'accord P se déplace dans un court guide coaxial perpendiculaire à la sonde ;

C : le système de détection proprement dit comprend le détecteur D placé en série sur le conducteur central du coaxial. Pour que le contact

au niveau du détecteur soit bon on a disposé un ressort R maintenu par la fiche de raccord N. Enfin la pièce métallique M constitue avec la masse, dont elle est isolée par un mince tube de téflon F, une capacité de fuite pour la haute fréquence.

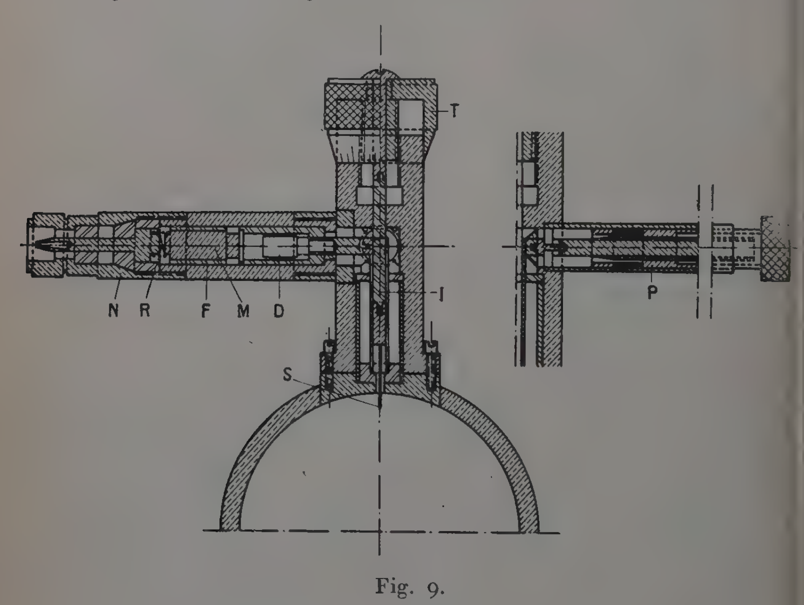


Fig. 9.

Chacun de ces éléments a été construit avec précision. Toutes les pièces métalliques sont argentées. L'ensemble a une forme ramassée. Le courant redressé est acheminé vers un microampèremètre. Les résultats obtenus avec cette sonde sont excellents : les mesures sont précises et fidèles.

Système biréfringent quart d'onde. — Le biréfringent quart d'onde est un élément de transmission qui introduit un déphasage de 90° entre deux vibrations rectangulaires par biréfringence rectiligne.

Plusieurs procédés ont été utilisés en hyperfréquence pour réaliser des biréfringents quart d'onde en guide d'onde :

— une lame diélectrique épaisse placée suivant un plan diamétral dans un guide circulaire ;

— deux minces bandes métalliques placées contre la paroi du guide dans le même plan diamétral ;

— un ferrite soumis à un champ magnétique convenable produisant une rotation Faraday ;

— un guide à section rectangulaire excité suivant une diagonale (43).

La plupart de ces dispositifs ont l'inconvénient de présenter, en généal, un léger dichroïsme rectiligne, c'est-à-dire que les deux lignes eutres du biréfringent ne sont pas également transparentes. Le sysme que j'ai adopté — guide à section elliptique — est complètement ffranchi de cet inconvénient. Je vais en rappeler le principe qui a déjà té développé (47).

Principe de fonctionnement du guide à section elliptique. — L'étude de propagation d'une onde électromagnétique dans un guide à section lleptique (16) montre que, à chaque mode observé en guide circulaire, orrespondent deux modes de même structure, symétriques l'un par apport au grand axe de l'ellipse, l'autre par rapport au petit axe. L'un e ces modes est le mode pair, l'autre le mode impair. Il existe ainsi eux modes TE_{11} : le mode $(TE_{11})_p$ dans lequel le vecteur électrique au entre du guide est dirigé suivant le petit axe de la section elliptique t le mode $(TE_{11})_i$ dans lequel le vecteur électrique est dirigé suivant le rand axe. Chacun de ces modes peut apparaître si l'excitation est onvenable. Ces deux modes ont des vitesses de phase différentes : la itesse de phase du mode pair est inférieure à celle du mode impair. a différence de phase qui s'établit entre les deux modes est proporonnelle à la longueur de la section elliptique et elle croît avec l'excenicité ; notons enfin que les deux modes se propagent sans déformation t sans atténuation.

Guide elliptique utilisé comme biréfringent. — Supposons qu'on excite n guide elliptique par une onde polarisée rectilignement dont le veceur électrique fait un angle α vec la direction du grand axe de ellipse (fig. 10). On peut conidérer que les deux compoantes OA et OB suivant les xes de l'ellipse vont se proager indépendamment le long u guide elliptique de lonueur l. La différence de phase ntroduite est :

$$\varphi = 2\pi l \frac{\Delta v_g}{\lambda}$$

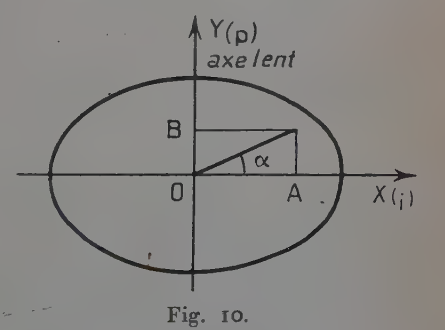


Fig. 10.

i Δv_g est la différence de viesse de phase pour les deux modes pair et impair dans lesquels se ropagent respectivement OB et OA. Lorsque $\varphi = \frac{\pi}{2}$ le biréfringent st quart d'onde et si $\alpha = 45°$ la vibration émergente est polarisée irculairement. D'autre part, la vitesse de phase du mode impair

(suivant OX) étant supérieure à la vitesse de phase du mode pai[r] (suivant OY) l'axe lent du biréfringent est OY, c'est-à-dire le peti[t] axe de l'ellipse.

Il est donc aisé de déterminer le sens de parcours — ou signe — d[e] la vibration émergente : on sait que le sens du circulaire est celui dan[s] lequel il faut faire tourner la vibration incidente OP pour l'amener su[r] l'axe lent OY par une rotation inférieure à 90°. Ainsi dans le cas de l[a] figure 10 et pour $\alpha = 45°$ la vibration est circulaire gauche, c'est-à-dire que le sens de parcours est le sens trigonométrique lorsqu[e] l'observateur regarde la vibration venir vers lui. Un guide elliptiqu[e] peut donc fournir une vibration polarisée circulairement droite o[u] gauche.

Réalisation et contrôle du quart d'onde. — Pratiquement le quart d'ond[e] est constitué par un guide circulaire dont on modifie progressivemen[t] la section (afin d'éviter les ondes stationnaires) à l'aide de coins en boi[s] de forme appropriée. On réalise l'ellipticité convenable par approxima[-]tions successives. M. Servant a préconisé (44) une méthode de contrôl[e] de l'ellipticité par détermination du déplacement de franges qui me[t] directement en évidence la différence des vitesses de phase pour les deu[x] directions privilégiées. On peut aussi disposer le quart d'onde sur l[e] banc de mesure et contrôler la polarisation de l'onde émergente à l'aid[e] de la sonde tournante. On se place alors en régime progressif le guid[e] étant déterminé par un cône en bois recouvert de Dag. La sonde tour[-]nante donne la représentation polaire de la vibration. Effectivemen[t] avec le quart d'onde que j'ai réalisé, l'indication est constante à 3 p. 10[0] près en intensité, c'est-à-dire à 1,5 p. 100 en amplitude.

Ce quart d'onde a une longueur de 27 cm ; l'excentricité maximum est 0,60. Il peut tourner autour de son axe et les rotations sont repérées à l'aide d'une graduation latérale. Enfin j'ai vérifié que le quart d'ond[e] est dépourvu de dichroïsme rectiligne, c'est-à-dire que la vibration rec[-]tiligne émergente a la même amplitude lorsque l'une ou l'autre lign[e] neutre du quart d'onde est dirigée dans la direction du rectiligne inci[-]dent. Notons enfin que ce quart d'onde peut être utilisé non seulemen[t] à la production de vibrations circulaires mais aussi à l'analyse de vibra[-]tions elliptiques ; il a été utilisé dans ce but avec succès (9) (45).

Ce quart d'onde constitue un élément essentiel du spectromètre. Cependant on a vu qu'il doit y avoir un régime d'ondes stationnaire[s] dans le guide : on doit donc obtenir une vibration polarisée circulaire[-]ment non pas en régime progressif mais en régime stationnaire. L'obtention d'une telle onde est plus difficile mais nous allons voir qu'i[l] est possible d'y parvenir moyennant certaines précautions.

Production de vibrations circulaires en régime stationnaire. — Le quart d'onde étant disposé entre la source et la cavité O de coefficien[t]

le réflexion ρ_0, on va chercher à obtenir au point M une vibration polarisée circulairement (fig. 11). La difficulté vient de ce que la source S a un coefficient de réflexion de ρ_1 différent de zéro. Ainsi, lorsque l'angle α des lignes neutres du quart d'onde avec (Oy, Oz) vaut 45° — la vibration incidente étant dans la direction Oz — l'onde polarisée circulairement qui a été réfléchie par la cavité traverse à nouveau le quart d'onde qui la transforme en rectiligne suivant Oy ; ce rectiligne, réfléchi par la source, traverse à nouveau le quart d'onde qui le transforme en circulaire de sens opposé à celui qui avait été créé précédemment. Ainsi, en un point tel que M situé entre Q et O la vibration résultante est elliptique. Je vais montrer, dans le calcul qui suit, comment on peut cependant obtenir une vibration circulaire dans ces conditions, après avoir envisagé les réflexions multiples entre la source et la cavité.

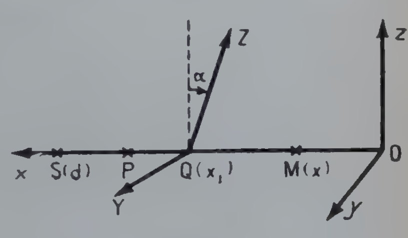


Fig. 11.

Étude de la vibration entre le quart d'onde et la cavité. — Soit $\| v_0 \|$ la matrice représentant la vibration issue de S. Si la polarisation est verticale et l'amplitude de la vibration A on a :

$$\| v_0 \| = \begin{Vmatrix} O \\ A \end{Vmatrix}.$$

Dans le système (OY, OZ) cette vibration s'écrit :

$$\| V_0 \| = \| T \| \, \| v_0 \|,$$

$\| T \|$ étant la matrice de changement d'axe :

$$\| T \| = \begin{Vmatrix} \cos\alpha & \sin\alpha \\ -\sin\alpha & \cos\alpha \end{Vmatrix}.$$

Si la phase est nulle en S, on a au point Q :

$$\| V \| = \| V_0 \| \, e^{-j\beta(d-x_1)} ;$$

au point M, après traversée du quart d'onde :

$$\| V \| = \begin{Vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & j \end{Vmatrix} \| V_0 \| \, e^{-j\beta(d-x)}. \tag{1}$$

Après réflexion isotrope sur l'origine, la vibration s'écrit en M :

$$\| V \| = \rho_0 \begin{Vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & j \end{Vmatrix} \| V_0 \| \, e^{-j\beta(d+x)}. \tag{2}$$

L'onde traverse à nouveau le quart d'onde, puis se réfléchit en S av un coefficient de réflexion ρ_1, supposé approximativement isotro Après nouvelle traversée du quart d'onde, on a en M :

$$\| V \| = \begin{Vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & j \end{Vmatrix} \rho_1 \begin{Vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & j \end{Vmatrix} \rho_0 \begin{Vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & j \end{Vmatrix} \| V_0 \| e^{-j\beta(3d-x)}.$$

soit :

$$\| V \| = \rho_0 \begin{Vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -j \end{Vmatrix} \rho_1 \| V_0 \| e^{-j\beta(3d-x)}. \qquad ($$

Après nouvelle réflexion sur o :

$$\| V \| = \rho_0^2 \ \rho_1 \begin{Vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -j \end{Vmatrix} \| V_0 \| e^{-j\beta(3d+x)}. \qquad ($$

En M se composent donc les ondes (1) + (2) + (3) + (4). On va che cher, à partir là, une loi de récurrence pour les ondes qui se réfléchi sent successivement sur les deux extrémités de la ligne. La résulta des quatre ondes envisagées est, après simplification :

$$\| V \| = \begin{Vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & j \end{Vmatrix} \| V_0 \| e^{-j\beta d}(e^{j\beta x} + \rho_0 e^{-j\beta x}) \times \begin{Vmatrix} 1 + \rho_0 \cdot \rho_1 e^{-2j\beta d} & 0 \\ 0 & 1 - \rho_0 \ \rho_1 e^{-2j\beta d} \end{Vmatrix}$$

Si l'on considère enfin toutes les vibrations successives obtenues apr réflexions multiples, on arrive à la relation évidente :

$$\| V \| = \begin{Vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & j \end{Vmatrix} \| V_0 \| e^{-j\beta d}(e^{j\beta x} + \rho_0 e^{-j\beta x}) \times \begin{Vmatrix} 1 + \rho_0 \cdot \rho_1 e^{-2j\beta d} + \dots + [\rho_0 \cdot \rho_1 e^{-2j\beta d}]^n & 0 \\ 0 & 1 - \rho_0 \ \rho_1 e^{-2j\beta d} + \dots + [-\rho_0 \cdot \rho_1 e^{-2j\beta d}]^n \end{Vmatrix}$$

D'où lorsque n augmente indéfiniment :

$$\| V \| = \begin{Vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & j \end{Vmatrix} \| V_0 \| e^{-j\beta d}(e^{j\beta x} + \rho_0 e^{-j\beta x}) \times \begin{Vmatrix} \dfrac{1}{1 - \rho_0 \cdot \rho_1 e^{-2j\beta d}} & 0 \\ 0 & \dfrac{1}{1 + \rho_0 \rho_1 e^{-2j\beta d}} \end{Vmatrix} \qquad ($$

mais :

$$\| V_0 \| = \| T \| \, \| v_0 \| = \begin{Vmatrix} A \sin \alpha \\ A \cos \alpha \end{Vmatrix}.$$

Les composantes Y et Z de V sont donc :

$$\left.\begin{aligned} Y &= \frac{A \sin \alpha}{1 - \rho_0 \cdot \rho_1 e^{-2j\beta d}} e^{-j\beta d} (e^{j\beta x} + \rho_0 e^{-j\beta x}) \\ Z &= \frac{jA \cos \alpha}{1 + \rho_0 \cdot \rho_1 e^{-2j\beta d}} e^{-j\beta d} (e^{j\beta x} + \rho_0 e^{-j\beta x}). \end{aligned}\right\} \quad (6)$$

Pour obtenir une vibration polarisée circulairement, il faut :

$$\frac{\sin \alpha}{1 - \rho_0 \cdot \rho_1 e^{-2j\beta d}} = \frac{\pm \cos \alpha}{1 + \rho_0 \rho_1 e^{-2j\beta d}} \quad (7)$$

es signes + et — correspondant aux deux circulaires. La résolution de cette équation conduit à : $d = k \frac{\lambda_g}{4}$ et

$$\left.\begin{aligned} \operatorname{tg} \alpha_1 &= \pm \frac{1 - \rho_0 \cdot \rho_1}{1 + \rho_0 \cdot \rho_1} \quad \text{pour } k \text{ pair, ou} \\ \operatorname{tg} \alpha_2 &= \pm \frac{1 + \rho_0 \cdot \rho_1}{1 - \rho_0 \cdot \rho_1} \quad \text{pour } k \text{ impair.} \end{aligned}\right\} \quad (8)$$

Dans ce cas :

$$\| V \| = \left\| \begin{matrix} 1 \\ j \end{matrix} \right\| \frac{A \sin \alpha}{1 - \rho_0 \cdot \rho_1} (e^{j\beta x} + \rho_0 e^{-j\beta x}). \quad (9)$$

Cela représente bien une vibration polarisée circulairement en ondes stationnaires, le taux d'ondes stationnaires étant $\frac{1 + \rho_0}{1 - \rho_0}$.

On vient donc de montrer que l'obtention d'une vibration polarisée circulairement dans un régime d'ondes stationnaires, les deux extrémités de la ligne étant réfléchissantes, nécessite deux conditions :

1° d doit être multiple de $\frac{\lambda_g}{4}$ (condition de phase),
2° le quart d'onde doit être orienté suivant un angle $\alpha \neq 45°$.

J'ai obtenu expérimentalement les résultats suivants : la condition de phase $d = \frac{\lambda_g}{4}$ étant réalisée, il faut que le quart d'onde soit orienté suivant $\alpha = 50°$ pour obtenir le circulaire. La vibration est alors circulaire à 97 p. 100 (en intensité). Enfin les relations (8) montrent que, suivant la parité de k, on obtient une vibration circulaire d'un signe donné pour deux valeurs de α :

$$\operatorname{tg} \alpha_1 = \frac{1 - \rho_0 \cdot \rho_1}{1 + \rho_0 \rho_1} \quad \text{ou} \quad \operatorname{tg} \alpha_2 = \frac{1 + \rho_0 \cdot \rho_1}{1 - \rho_0 \cdot \rho_1}.$$

Les deux angles α_1 et α_2 sont complémentaires. J'ai effectivement vérifié cela expérimentalement : en allongeant la ligne, à partir d'une

position donnant un circulaire, de $\frac{\lambda_g}{4}$, il faut que α ait la valeur 4
complémentaire de la précédente.

Étude de la vibration en avant du quart d'onde. — Reprenons l'équation (5) en appelant $\| V \|_M$ la vibration au point M et en séparant le 2 termes de propagation correspondant au sens incident et au sen réfléchi.

Posons :

$$\| V \|_M = \| V_i \|_M + \| V_r \|_M$$

avec :

$$\| V_i \|_M = \begin{Vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & j \end{Vmatrix} \| V_0 \| e^{-j\beta(d-x)} \| A \|$$

$$\| V_r \|_M = \begin{Vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & j \end{Vmatrix} \| V_0 \| e^{-j\beta(d+x)} \| A \|$$

où :

$$\| A \| = \begin{Vmatrix} \frac{1}{1 - \rho_0 \cdot \rho_1 e^{-j\beta d}} & 0 \\ 0 & \frac{1}{1 + \rho_0 \cdot \rho_1 e^{-j\beta d}} \end{Vmatrix}.$$

L'onde stationnaire en M est la résultante des deux ondes progressives se propageant en sens contraire. Pour avoir l'équation de l'onde donnant $\| V \|$ au point P situé entre S et Q (fig. 11) il suffit de calculer l'équation de $\| V_i \|_P$ et de $\| V_r \|_P$ à partir de $\| V_i \|_M$ et $\| V_r \|_M$. L'onde incidente en P n'a pas encore traversé le quart d'onde, d'où :

$$\| V_i \|_P = \| V_0 \| e^{-j\beta(d-x)} \| A \| .$$

L'onde réfléchie a traversé, au contraire, une fois de plus le quart d'onde, d'où :

$$\| V_r \|_P = \begin{Vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & j \end{Vmatrix} \| V_r \|_M = \begin{Vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{Vmatrix} \| V_0 \| e^{-j\beta(d+x)} \| A \|$$

et :

$$\| V \|_P = \| V_i \|_P + \| V_r \|_P.$$

En tenant compte des conditions imposées par (7), les composantes de $\| V_i \|_P$ et $\| V_r \|_P$ sur des axes parallèles aux lignes neutres (OY, OZ) du quart d'onde sont :

$$\begin{cases} Y_i = K e^{+j\beta x} \\ Z_i = K e^{+j\beta x} \end{cases} \qquad \begin{cases} Y_r = \rho_0 K e^{-j\beta x} \\ Z_r = -\rho_0 K e^{-j\beta x} \end{cases}$$

avec :

$$K = \frac{A \sin \alpha}{1 - \rho_0 \rho_1}.$$

Toutes ces composantes sont en phase, la vibration V_P est donc polarisée rectilignement. Il est d'ailleurs inutile d'expliciter ses composantes, seule $\|V_r\|_P$ nous intéresse puisqu'elle porte le signal de résonance paramagnétique.

Reprenons les axes de la figure 11. La figure 12 représente la vibration incidente V_0 suivant Oz et la vibration réfléchie V_r au point P. La condition (8) impose pour α la valeur : $\text{tg}\ \alpha = \frac{1 - \rho_0 \cdot \rho_1}{1 + \rho_0 \cdot \rho_1}$, mais on a vu que cet angle α ne s'écarte pas beaucoup de la valeur 45°. Ainsi l'angle de V_r avec Oy est petit. La vibration réfléchie V_r fait avec la direction de la polarisation incidente un angle voisin de 90°. Cela assure un découplage entre les deux ondes et permet, comme nous allons le voir maintenant, d'isoler l'onde réfléchie sans affecter l'onde incidente.

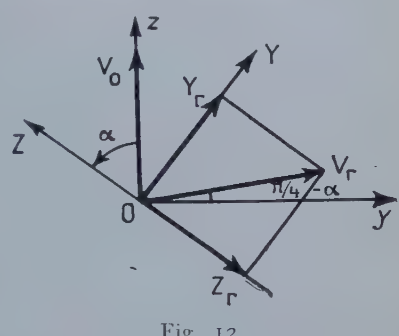


Fig. 12.

Coupleur directif polarimétrique. — La figure 13 montre la configuration des lignes de courant à la surface d'un guide cylindrique fonctionnant dans le mode TE_{11}. La polarisation, direction du vecteur électrique dans le guide, étant dirigée suivant AB, une génératrice AA′ ne coupe aucune ligne de courant. Par contre une génératrice CC′ (CD perpendiculaire à AB) coupe toutes les lignes de courant.

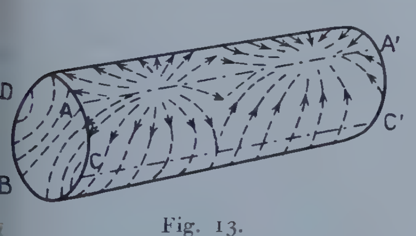


Fig. 13.

Si l'on pratique une fente fine suivant une génératrice AA′ d'un guide circulaire, cette fente ne coupant aucune ligne de courant ne rayonne pas (cette propriété est d'ailleurs utilisée dans les mesureurs d'ondes stationnaires). Par contre une fente suivant une génératrice CC′ rayonne l'onde qui se propage dans le guide. Cette fente est une antenne, le vecteur électrique de l'onde émise étant perpendiculairement aux grands côtés de la fente. Il est ainsi possible de coupler deux guides par fente, en accolant convenablement un second guide à ce guide circulaire, de sorte que l'excitation du second soit produite par l'antenne-fente du premier.

Considérons maintenant deux ondes dont les polarisations sont, l'une

suivant AB et l'autre suivant CD. La fente pratiquée suivant CC' n gêne pas la propagation de l'onde CD tandis qu'elle rayonne l'onde AB Il est possible d'isoler l'onde AB sans altérer l'onde CD.

Nous avons vu que, grâce au quart d'onde on peut faire tourn l'onde réfléchie de 90° par rapport à l'onde incidente. On pourra détecter cette onde réfléchie par une simple sonde placée à 90° du pla de vibration comme cela a d'ailleurs été fait (2). Mais on obtient un bien plus grande sensibilité en isolant l'onde réfléchie dans sa quas totalité à l'aide d'un guide auxilliaire couplé au premier comme nou venons de l'envisager. L'ensemble de ce guide en T et du quart d'on constitue donc l'équivalent d'un coupleur directif classique.

Réalisation du dispositif. — Le deuxième guide excité par l'onde réfl chie est un guide rectangulaire fonctionnant dans le mode TE_{01}. Il e soudé au guide circulair de sorte que son grand cô soit parallèle aux génér trices du guide circulai (fig. 14). La fente a un longueur égale à une dem longueur du guide circu laire soit 6,8 cm — qui e d'ailleurs la dimension int rieure du grand côté d guide rectangulaire. L champ électrique rayonn est nul aux extrémités d la fente et maximum au cen tre. Cette configuration e exactement celle qui exist dans le guide rectan gulaire fonctionnant dans le mode TE_{01}.

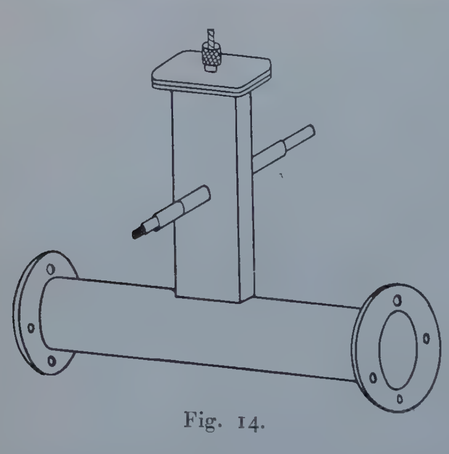


Fig. 14.

L'onde se propageant dans ce guide est reçue par une antenne pe pendiculaire aux grands côtés du guide et en leur milieu ; le guide e terminé par un piston mobile. L'antenne réceptrice perce le guide d part en part : d'un côté elle constitue le conducteur central d'u coaxial court-circuité par un piston mobile destiné à l'accord d l'antenne, de l'autre côté elle est reliée à un cristal détecteur. Le mon tage du cristal est absolument le même que celui qui a été décrit a sujet de la sonde tournante, c'est-à-dire qu'il est constitué par l partie C de cette sonde (p. 1461). La tension redressée est achemin comme nous le verrons vers l'amplificateur.

Cavité électromagnétique. — Le choix de la cavité électromagné tique est très important : il est essentiel que la surtension soit auss

levée que possible mais d'autres considérations — notamment celle l'encombrement — interviennent également.

On utilise le plus souvent une cavité cylindrique dans le mode TE_{011} à cause de la surtension élevée et d'une bonne concentration des lignes de force magnétique. Certains auteurs emploient cependant une cavité cylindrique dans le mode TE_{111}. On dispose alors la substance à étudier au centre du piston terminant la cavité. La concentration des lignes de force est moins bonne que dans le mode TE_{011} et la surtension également. Cependant ce genre de cavité est très couramment utilisé à cause de ses dimensions réduites.

A 3 000 MHz, le mode TE_{111} s'impose. En effet le diamètre intérieur peut être de 7 cm alors qu'il devrait atteindre 14 cm si on voulait utiliser le mode TE_{011}. J'ai donc utilisé une cavité qui a le même diamètre intérieur que le guide. Cependant j'ai choisi une cavité plus longue : trois demi-longueurs d'onde (mode TE_{113}) pour les raisons suivantes :

— la surtension d'une cavité étant proportionnelle au rapport V/S du volume de la cavité à sa surface intérieure, il y a intérêt à allonger la cavité : le rapport est multiplié par 1,3 pour la cavité considérée lorsqu'on passe de 1 à 3 fois la demi-longueur d'onde ;

— il n'est pas commode de placer une substance sur le piston de la cavité dont l'axe est horizontal ; il est préférable de la placer en un maximum du champ différent de celui qui existe contre la paroi du piston. L'échantillon est ainsi en l'air dans la cavité ;

— enfin des considérations mécaniques — le flasque réunissant la cavité au guide ayant un diamètre supérieur au creux des bobines — m'ont amené à allonger encore de $\frac{\lambda_g}{2}$. L'échantillon se trouve à λ_g du trou de couplage de la cavité au guide et à $\frac{\lambda_g}{2}$ du piston (fig. 20).

Description de la cavité. — La cavité est en bronze massif de 6 mm d'épaisseur. Elle est indéformable et a une rigidité parfaite. Le piston de court-circuit est très long — 10 cm — ce qui assure un excellent guidage pratiquement sans jeu et une orthogonalité parfaite du plan utile du piston à l'axe de la cavité. Ce piston est mû par une tête de palmer de précision. La cavité est couplée au guide par un iris percé dans une plaque de 2 mm d'épaisseur, amovible. Un jeu de plusieurs plaques ayant des trous de diamètre différents permet de choisir celle qui assure le couplage désiré : j'ai adopté finalement $d = 20{,}5$ mm. La surface intérieure de la cavité a été soigneusement polie et argentée au laboratoire.

L'échantillon est introduit par un trou de 8 mm de diamètre. Sa position a été calculée pour la fréquence d'utilisation 3 340 MHz. Remarquons d'ailleurs que cette position n'est pas critique la répartition du champ étant sinusoïdale. Il pourrait sembler d'après cela que le

piston pourrait être fixe ; en fait il faut qu'il soit mobile, d'une pa parce que l'introduction d'une substance absorbante ou une variatio thermique importante modifie la fréquence propre de la cavité d'aut part parce qu'il est commode de pouvoir désaccorder la cavité pour réa liser certains réglages. Enfin un tube mince de téflon d'épaisseu 0,4 mm prolonge le trou par lequel on introduit l'échantillon (fig. 16 On verra que cela donne la possibilité de modifier aisément la tempé rature de la substance étudiée.

Mesure du coefficient de surtension de la cavité. — On a vu que le coeffi cient de surtension de la cavité vide, Q_0, est lié au coefficient de surten sion de la cavité couplée, Q, par la relation $Q_0 = Q(1 + \alpha)$.

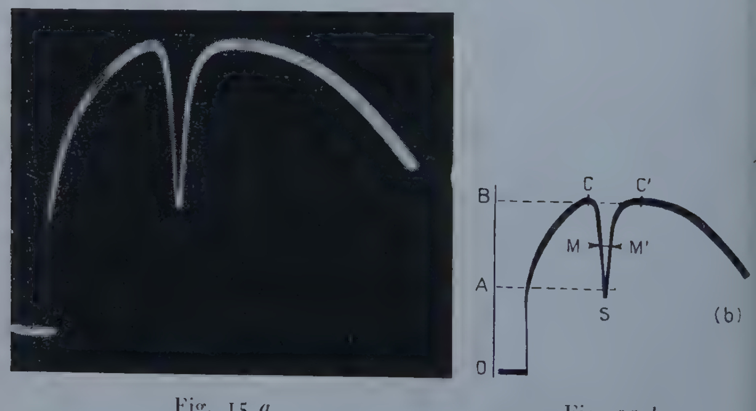


Fig. 15 *a*. Fig. 15 *b*.

D'autre part, si $\Delta\nu$ est la largeur à mi-hauteur de la courbe de réso nance de la cavité et ν la fréquence d'utilisation, $Q = \frac{\nu}{\Delta\nu}$. Pour obteni aisément la courbe d'absorption de la cavité il suffit de moduler le klystron en fréquence. On obtient sur l'écran d'un oscilloscope le mode du klystron. La fréquence d'utilisation correspond au sommet du mode. La résonance de la cavité provoque un pic visible sur l'oscillogramme de la figure 15 *a*, obtenu en prélevant l'énergie de l'onde existant dans le guide par une sonde courte placée en un maximum du train d'ondes stationnaires. Dans ces conditions, le rapport de l'intensité OA au moment de la résonance, à l'intensité OB hors de la résonance (fig. 15 *b*), est $\frac{1}{(1 + \alpha)^2}$. Ici $\frac{OA}{OB} = 0{,}55$ d'où $\alpha = 0{,}35$.

Le calcul de Q exige la connaissance de ν et de $\Delta\nu$; ν est donné par l'ondemètre. Pour déterminer $\Delta\nu$ avec précision, on diminue l'ampli- tude de la modulation de sorte que tout l'écran soit couvert par la par-

tie CC′ de la courbe. La variation de fréquence correspondant au passage de C à C′ — soit $\delta\nu$ — peut se déterminer en déplaçant le sommet S de la courbe de résonance d'une extrémité C à l'autre extrémité C′ de la trace à l'aide du piston de la cavité. La variation de la position du piston est $\frac{3}{2}\delta(\lambda_g)$. A partir de là, on calcule aisément $\delta\nu$. Puis on mesure directement sur l'oscillogramme $\frac{\text{M M}'}{\text{C C}'}$ soit $\frac{\Delta\nu}{\delta\nu}$, d'où on déduit $\Delta\nu$. J'ai déterminé pour $\nu = 3\,340$ MHz, $\Delta\nu = 0,7$ MHz soit $Q = 4\,750$.

La surtension de la cavité vide, Q_0. est :

$$Q_0 = 4\,750\,(1 + 0,35) = 6\,400.$$

La précision est de l'ordre de 5 p. 100 :

$$\underline{Q_0 = 6\,400 \pm 300.}$$

Remarquons que cette méthode suppose que la fréquence varie linéairement le long de C C′. Cela est vrai tant que l'intervalle C C′ est petit, ce qui est réalisé ici.

Dispositif permettant de faire varier la température de l'échantillon. — Lorsqu'on étudie la résonance paramagnétique électronique à des fréquences de 10 000 MHz et plus, il est aisé de plonger la cavité dans un vase Dewar contenant un réfrigérant approprié. Il n'est pas pensable d'utiliser ici un tel procédé à cause des dimensions de la cavité et de l'impossibilité qu'il y aurait d'appliquer un champ magnétique à un aussi gros volume. Aussi ai-je constitué un dispositif qui permette de faire varier seulement la température de l'échantillon en faisant circuler, dans la cavité, de l'air sec préalablement amené à la température désirée.

Échangeur de température. — Le dispositif réalisé — que l'on distingue sur la partie gauche de la photographie d'ensemble (fig. 21) — permet d'envoyer de l'air soit refroidi soit réchauffé :

1° *Le dispositif de refroidissement* comprend : un dessiccateur contenant du chlorure de calcium ; un premier échangeur de température constitué par un tube à double paroi et gros diamètre plongé dans un vase Dewar contenant le réfrigérant (glace carbonique et acétone ou azote liquide) ; un deuxième échangeur de température constitué par un tube spiralé plongé dans un autre Dewar contenant également le réfrigérant.

2° *Le système de réchauffement* comprend simplement une résistance électrique enroulée sur un mandrin en terre réfractaire, le tout étant plongé dans un tube calorifugé.

Un robinet à trois voies permet de mettre la cavité en communication soit avec le système de refroidissement soit avec celui de réchauffement. L'ensemble est calorifugé par des copeaux de téflon maintenus par un ruban de téflon.

Circulation de l'air dans la cavité. — On a déjà vu comment l'échantillon était introduit dans la cavité. L'air est amené par la partie supérieure de l'orifice (fig. 16), et il est canalisé par un tube de téflon à paroi très mince à l'intérieur duquel se trouve l'échantillon. Grâce à la

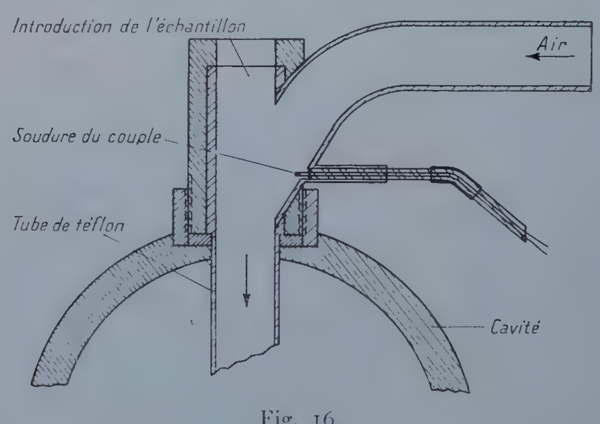


Fig. 16.

conductibilité thermique très faible du téflon, le gradient de température est faible.

L'air est aspiré par un orifice situé dans le tronçon de guide placé immédiatement avant la cavité (fig. 20), séparé du reste de l'installation par une mince paroi de mica.

Il n'est pas possible de mesurer directement la température à l'endroit où se trouve l'échantillon. Aussi ai-je disposé un couple thermoélectrique dans l'ajutage du tube d'arrivée de l'air à la cavité visible sur la figure 16. Le couple est constitué par deux fils BTE et CTE soudés par étincelle électrique dans l'alcool. Ils sont acheminés dans un Dewar contenant de l'eau à 20° C dans lequel ils sont reliés à des fils de cuivre (branchés à un millivoltmètre), cet ensemble constituant la source de référence.

Pour modifier la température on agit — dans le cas du refroidissement — sur le débit de la pompe. Pour un débit donné la température se stabilise au bout de 5 à 10 mn. On atteint, avec le débit maximum de la pompe, — 175° C au niveau de la cavité, le réfrigérant étant de l'azote liquide. Dans le cas du réchauffement, on agit simplement sur le courant de chauffage et on atteint très vite 150° C.

Ainsi cet ensemble permet de faire varier la température d'étude de 100° K à 400° K environ. Mais on pourrait envisager d'étendre cet intervalle de variations thermiques, aucun élément n'interdisant des températures plus basses ou plus élevées.

CHAPITRE IV

Champs magnétiques. Détection.

Champ magnétique statique. — Le champ magnétique haute fréquence étant, dans la cavité, *polarisé circulairement* dans un plan perpendiculaire à l'axe de la cavité, le champ magnétique statique doit être axial c'est-à-dire produit par des bobines à air enfilées sur la cavité (Notons cependant que l'utilisation du mode TE_{11} en *polarisation rectiligne*, peut s'accommoder d'un électro-aimant créant un champ magnétique suivant un diamètre de la cavité perpendiculaire au plan de vibration). Le champ doit avoir la valeur approximative :

$$\frac{3\,340}{2,8} = 1\,200 \text{ gauss.}$$

Les raies obtenues dans la résonance des radicaux libres ou des solutions de métaux alcalins dans l'ammoniac liquide étant très fines, il faut que le champ magnétique soit très homogène et cela dans un volume de l'ordre de 1 cm³. Des bobines à air en position d'Helmholtz permettent d'obtenir aisément cette homogénéité.

L'homogénéité du champ est d'autant plus grande que le creux des bobines est plus grand et que chaque bobine est plus courte. Cela amène à un poids et à un prix de revient élevés. Les dimensions adoptées réalisent le meilleur compromis entre ces différentes exigences.

Réalisation des bobines. — Disposant au laboratoire d'une ligne à courant continu de 220 V pouvant débiter au maximum 25 A, j'ai réalisé des bobines (12) avec un fil de diamètre relativement petit : 25/10 ; j'ai calculé les bobines en considérant que, montées en parallèles, elles puissent délivrer 1 200 gauss avec 10 A dans chacune. Le creux des bobines a été choisi égal à 11 cm ce qui permet d'intercaler des petites bobines de modulation entre la cavité et ces bobines. Chaque bobine a une longueur de 5,8 cm et l'épaisseur du fil bobiné est 19,5 cm. La résistance est 2,5 Ω. Dans ces conditions le calcul du champ dans l'axe d'une bobine montre que le point d'inflexion est à 4,9 cm du milieu de la bobine. Au centre du système la valeur du champ (calculée) est 1 180 gauss avec 10 A. Les deux bobines sont montées sur un socle robuste en chêne, l'une des deux est fixe l'autre est mobile ce qui permet de modifier leur distance à volonté (fig. 21).

Alimentation des bobines en courant continu stabilisé. — Le secteur continu destiné à alimenter les bobines est instable, et il est indispensable de prévoir une stabilisation. Le principe du dispositif réalisé est de placer une batterie d'accumulateurs en tampon : la force électromotrice des accumulateurs est la tension de référence. Si la différence de potentiel aux bornes des bobines est égale à la f. e. m. des accumulateurs, le courant débité par ces derniers est nul et toute la puissance consommée est fournie par le secteur. Les fluctuations du secteur se traduisent par l'apparition d'un courant dans les accumulateurs dans un sens ou dans l'autre.

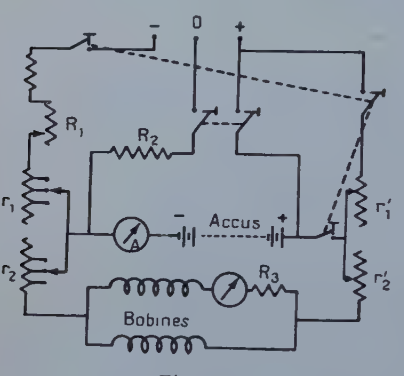
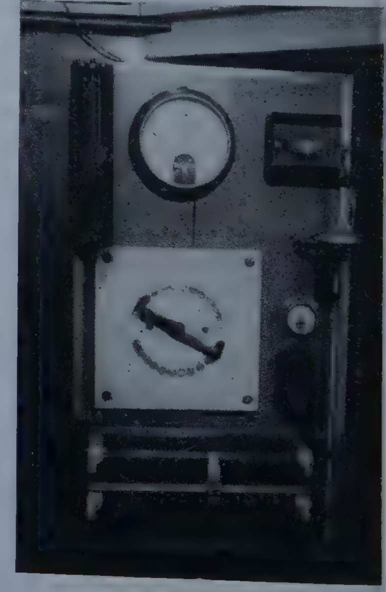


Fig. 17.

Les accumulateurs ont une capacité de 70 AH, leur résistance est faible, et comme par ailleurs on « gaspille » de l'énergie dans des résistances R_1 (fig. 17), les fluctuations de la tension aux bornes des bobines sont beaucoup plus faibles que celles du secteur. Avec le dispositif dont le schéma est donné figure 17 les fluctuations sont divisées par 50. On peut, de plus, faire varier le courant dans les bobines à l'aide d'un double rhéostat à plots (r_1, r_2) et d'un double rhéostat à curseur $\left(r'_1, r'_2\right)$ de réglage fin. Enfin on peut charger les accumulateurs à travers une résistance auxiliaire R_2. Ces résistances sont fortement ventilées et sont montées sur un tableau dont la photographie est donnée figure 18.


Fig. 18.

Mesure précise du courant circulant dans les bobines. — Un ampèremètre placé sur le circuit d'une bobine, permet de contrôler le fonctionnement de l'ensemble. On obtient une valeur précise du courant par la mesure de la différence de potentiel aux bornes d'une résistance R_3,

par la méthode d'opposition. Le courant est ainsi connu à 0,5.10⁻³ près.

Mesure du champ magnétique. Contrôle de l'homogénéité. — Pour mesurer l'intensité du champ et contrôler son homogénéité il faut un appareil qui permette de mesurer le champ magnétique dans l'axe des bobines. Or, les nombreux appareils classiques ne permettent en général que les mesures de champs transverses donnés par les électro-aimants, comme le « gaussmètre à sensibilité variable » de MM. Servant et Tsaï (46). J'ai construit un appareil basé sur le même principe mais dont la disposition mécanique permette la mesure des champs longitudinaux. J'ai par ailleurs décrit cet appareil (10) et j'ai montré qu'il permet de mesurer, dans le plan équatorial horizontal d'une bobine, la valeur du champ magnétique en chaque point et celle du gradient du champ.

J'ai pu ainsi déterminer expérimentalement la distance à donner aux bobines pour avoir une homogénéité maximum. La distance la plus favorable — celle qui donne le palier le plus long et le plus plat — est 9,7 cm en bon accord avec la valeur calculée, 9,8 cm. La figure 19 donne les variations du champ et du gradient du champ dans l'axe pour un courant de 10 A. Après avoir mesuré point par point le champ dans tout le plan équatorial on constate que, dans un volume de l'ordre de 13 cm³, le champ est homogène à mieux de 1 p. 1 000.

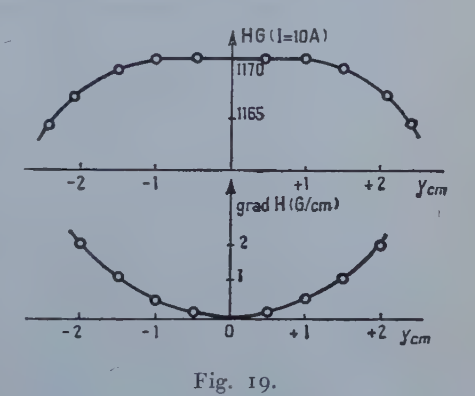


Fig. 19.

Bobines de modulation. — Pour pouvoir amplifier le signal de résonance il faut moduler la tension porteuse de ce signal. Il est aisé pour cela de superposer au champ magnétique statique continu H voisin du champ de résonance H_0 un champ alternatif dont l'amplitude est égale à 4 ou 5 fois la largeur de la raie de résonance.

J'ai construit à cet effet deux petites bobines intercalées entre les grosses bobines et la cavité et placées en position d'Helmholtz. Il n'est pas utile de déterminer avec précision le champ produit par ces bobines puisqu'il est faible par rapport au champ principal : une mesure rapide consiste à déterminer la force électromotrice alternative qui est induite dans une petite bobine exploratrice placée entre les bobines. Le champ a pour valeur 21 ± 1 gauss par ampère.

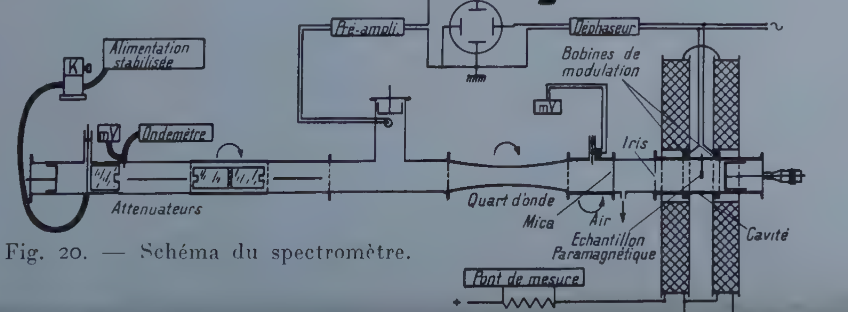


Fig. 20. — Schéma du spectromètre.

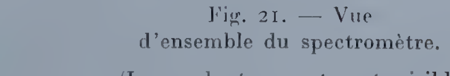


Fig. 21. — Vue d'ensemble du spectromètre.

(La sonde tournante est visible sur les 2 photographies prises sous des angles différents).

Observation des signaux de résonance paramagnétique. — Le signal de résonance paramagnétique faisant partie de l'onde réfléchie par la cavité, est capté par le coupleur directif polarimétrique. Après détection, la tension redressée comprend une composante continue et une composante en χ'' modulée à 50 Hz. Cette tension est appliquée à un amplificateur à batterie (Ferisol CA 201) de gain 100. Puis ce signal est appliqué aux plaques horizontales d'un oscilloscope cathodique (Ribet Desjardin 264 B) par l'intermédiaire de l'amplificateur de gain 2 000.

L'axe horizontal de l'oscilloscope est balayé par une tension alternative à 50 Hz, dont on peut régler la phase à l'aide d'un déphaseur à résistance-capacité, pour que les 2 signaux qui apparaissent en une période de la tension alternative soient en coïncidence. Enfin, à cause du bruit de fond à 50 Hz qui dédouble la trace horizontale en une ellipse de faible ellipticité, on sépare les deux signaux en superposant au signal de résonance un signal carré — de phase réglable — obtenu en saturant un tube amplificateur.

Les deux traces sont ainsi séparées et, en modifiant le cadrage, on ne garde plus sur l'écran qu'un seul signal de résonance.

Vue d'ensemble de l'appareil. — La figure 20 donne la disposition schématique de tous les éléments que nous avons étudiés ; après l'antenne on trouve les atténuateurs, le coupleur directif polarimétrique suivi du quart d'onde, puis la sonde tournante, un élément de guide droit et enfin la cavité électromagnétique entourée des bobines de champ.

La photographie (fig. 21) donne une vue d'ensemble de l'appareil.

CHAPITRE V

Caractéristiques du spectromètre.

Réglages de l'appareil. — Il y a deux principaux réglages à effectuer : celui qui permet d'obtenir une onde polarisée circulairement et celui qui assure un couplage convenable de la cavité au guide.

1) La sonde tournante permet de contrôler la polarisation de l'onde. On a vu que, pour obtenir une onde polarisée circulairement, il faut que la ligne ait une longueur convenable et que le quart d'onde soit bien orienté. On peut modifier la longueur « optique » de la ligne à l'aide d'un déphaseur. Celui-ci — constitué par deux tiges d'enfoncement variable par exemple — amène en un point donné une impédance selfique ou capacitive qui permet de modifier la longueur de la ligne.

Dans un premier montage (13) j'avais effectivement disposé un déphaseur. Mais comme l'appareil est monochromatique il m'a semblé préférable de donner à la ligne une fois pour toutes, une longueur (géométrique) convenable.

2) On a vu que la sensibilité optimum est obtenue lorsque le coefficient de couplage de la cavité au guide est $\alpha = 2 - \sqrt{3} = 0{,}27$. Pour régler ce couplage on agit sur le diamètre de l'iris ; lorsque ce diamètre vaut 20,5 mm, $\alpha = 0{,}35$. Cette valeur est un peu supérieure à 0,27 ; cependant l'introduction d'une substance absorbante diminue le couplage. Aussi est-il préférable de réaliser, à vide, un couplage un peu trop fort qui atteindra la valeur optimum lorsque la cavité contiendra un échantillon paramagnétique. Pour mesurer ce couplage on peut utiliser deux méthodes :

— la sonde étant à un maximum d'ondes stationnaires on a déjà vu (chap. III) comment se faisait cette détermination. Pour le couplage adopté le rapport du minimum au maximum est 0,55 ;

— l'antenne détectrice du coupleur directif recueille l'onde réfléchie par la cavité dont la composante continue est $\left(\frac{1-\alpha}{1+\alpha}\right)^2$. Avec $\alpha = 0{,}35$, ce rapport vaut 0,23.

Expérimentalement la mesure peut se faire par un procédé ou l'autre mais il est préférable de choisir le premier car le rapport est moins grand et sa détermination est plus correcte car on reste dans le même domaine de la courbe de réponse du détecteur ; le coupleur directif est ainsi relié en permanence au préamplificateur et la sonde tournante permet de contrôler l'accord de la cavité et de mesurer le couplage.

La sonde tournante a donc un double but : contrôler la polarisation de l'onde, contrôler l'accord de la cavité.

Contrôle du signe du rapport gyromagnétique d'un échantillon donné. — Les oscillogrammes des figures 22 montrent les résultats expérimentaux dans deux cas :

1° *Radical D. P. P. H.* : l'oscillogramme (*a*) est obtenu lorsque l'[...] circulaire et le courant magnétisant ont le même sens, et l'oscillogramme (*b*) est obtenu en inversant simplement le sens du courant

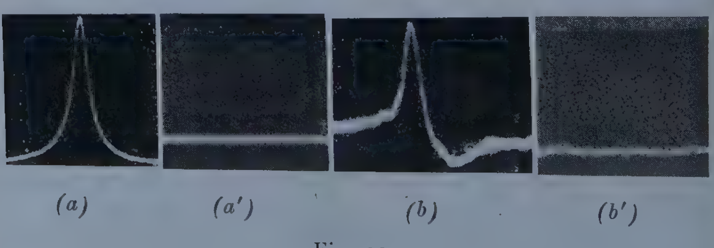


Fig. 22.

ans les bobines, toutes choses étant égales par ailleurs (on obtient le nême résultat en laissant au circulaire le même sens et en tournant le uart d'onde de 90°). Le signal (*b*) est nul, le facteur de Landé est donc ositif.

2° *Solution de lithium dans l'ammoniac liquide* : les oscillo-rammes (*a'*) et (*b'*) sont obtenus dans les mêmes conditions que précé-lemment. Le signal est plus complexe comme nous aurons l'occasion le le voir, mais c'est toujours une vibration circulaire qui produit la ransition.

Mesure du facteur de Landé. — On se propose de mesurer le fac-eur de Landé apparent des substances, c'est-à-dire la quantité g pro-ortionnelle au rapport fréquence-champ donné par $h\nu_0 = g\beta H_0$. La létermination du facteur de Landé vrai nécessiterait la connaissance xacte du champ qui existe à l'intérieur de l'échantillon et qui est dif-érent du champ appliqué. Le champ vrai doit tenir compte du champ lémagnétisant, des interactions magnétiques entre les structures ntrant en résonance, du champ moléculaire... Il ne peut être question le mesurer le g vrai. Le facteur de Landé apparent est déterminé par omparaison avec celui du D. P. P. H. en poudre dont la valeur cou-amment admise est $2{,}0036 \pm 0{,}0002$. Pour cela on substitue à la sub-tance un échantillon de D. P. P. H. après avoir diminué le balayage usqu'à une valeur de l'ordre de la demi-largeur du pic de résonance. Par comparaison des courants parcourant les bobines dans chaque cas, n obtient le rapport des facteurs de Landé. Ainsi *g est mesuré à* $,5 \cdot 10^{-3}$ qui est la précision avec laquelle on mesure le courant.

Sensibilité du spectromètre. — On définit la sensibilité d'un spec-romètre par le nombre minimum de centres paramagnétiques qu'il eut déceler. La sensibilité est donc limitée par e bruit de fond qui provient principalement lu cristal détecteur.



Fig. 23.

Comme 1 g de D. P. P. H. contient $1{,}5 \cdot 10^{21}$ entres paramagnétiques la détermination de a sensibilité peut se trouver aisément à partir e là. Le signal représenté par l'oscillogramme e la figure 23 est obtenu avec 0,3 mg de). P. P. H. et il est environ 3 fois plus grand ue le bruit de fond. Ainsi la sensibilité limite st de l'ordre de 10^{17} centres paramagnétiques. 'u la fréquence de fonctionnement (la sensi-ilité varie comme le carré de la fréquence) t la simplicité de la détection, cela est une assez bonne sensibilité qui 'est d'ailleurs avérée suffisante pour les études entreprises.

TROISIÈME PARTIE

ÉTUDE DE LA RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ÉLECTRONIQUE DES SOLUTIONS DE LITHIUM DANS L'AMMONIAC LIQUIDE

CHAPITRE VI

Rappels sur les travaux antérieurs.

La dissolution des métaux alcalins dans l'ammoniac liquide a ét découverte en 1864 par Weyl (50). Les solutions obtenues, fortemen colorées en bleu aux concentrations faibles, prennent un aspect mo doré aux fortes concentrations et, par évaporation totale de l'ammonia redonnent le métal. Ces solutions ont une existence éphémère puisqu la réaction conduit à la formation d'amidure :

$$X + NH_3 \rightarrow XNH_2 + 1/2\ H_2.$$

Cette réaction est plus ou moins lente. La stabilité des solution décroît avec l'accroissement du poids atomique de X. Elle est d'autan plus grande que le métal employé est plus pur et de plus la formatio d'amidure est catalysée par des traces d'eau, des impuretés et l'amidur formé lui-même. Ainsi la durée de vie de ces solutions varie-t-elle d quelques heures — voire quelques minutes — à plusieurs semaines.

L'étude de la nature de ces solutions attira l'attention des cher cheurs ; les premières recherches d'ordre purement chimique, étaien orientées vers la recherche de composés définis (41) comme cela ava été trouvé par les alcalino terreux dissous dans les mêmes condition Parallèlement des études de conductivité étaient entreprises (7) dès 189 qui montrèrent une conductance particulièrement élevée, puis de mesures de susceptibilité magnétique (20) : ces solutions sont parama gnétiques, leur susceptibilité étant fonction de la concentration et d la température. Enfin beaucoup plus récemment, la résonance parama gnétique de ces solutions a été observée donnant des indication nouvelles sur leur structure : les signaux que l'on observe sont fins Il faut admettre que les métaux alcalins s'ionisent et que les électron

›érés sont suffisamment « protégés » en solution (par exemple ıns les « trous » du solvant) pour donner lieu à des raies très roites.

Rappel des résultats obtenus dans le cas des solutions de potasum, sodium, lithium. — L'absorption paramagnétique des soluons de potassium dans l'ammoniac liquide a été découverte en 1951 6) par Hutchinson et Pastor ; Garsten et Ryan obtiennent peu orès (22) des résultats analogues avec des solutions de sodium. Tourss en 1951 Levinthal, Rogers et Ogg (37) obtiennent des raies plus ıes. En 1953, Hutchinson et Pastor (27), (28), reprennent leurs expéences à une fréquence beaucoup plus basse. Ils montrent que la raie une forme de Lorentz quelles que soient les conditions de températre et de concentration. Enfin Lévy en 1956 (38) étudie les solutions Na, K, Rb, Cs principalement au point de vue de la largeur des raies à basse température.

Étude plus particulière des solutions du lithium. — Les travaux sur lithium dissous sont beaucoup moins nombreux que les précéents. On trouve cependant des travaux relatifs aux solutions dans les nines. Levinthal (37) signale la résonance du lithium dans la méthylnine à 49 MHz ; la largeur du signal est supérieure à celles qui sont ›tenues avec les solutions de potassium et de sodium dans l'ammoniac quide puisqu'elle atteint 0,4 gauss. L'influence de la température sur ntensité du signal est moins importante que pour ces solutions Le hium dans l'éthylène diamine donne également un signal large ,6 gauss) ; mais cette solution se décompose et son étude est diffile.

Lévy, dans l'article déjà cité (38) obtient pour une solution de lithium ıns la méthylamine des résultats analogues aux précédents et il étudie alement des solutions gelées de lithium dans l'ammoniac liquide. ette étude n'a été entreprise que pour des solutions diluées de concenation inférieure à 0,3 mol/litre. L'auteur signale enfin que pour les lutions congelées de lithium dans l'ammoniac liquide et à une concenation de 0,35 mol/litre le signal prend une forme en $(\chi' + \chi'')$.

Ainsi les solutions de lithium dans l'ammoniac liquide n'ont été étuées qu'à d'assez faibles concentrations. C'est pourquoi il m'a paru téressant de les étudier plus à fond à des concentrations supérieures. ai mis en évidence des signaux dissymétriques puis dédoublés alors ıe les autres solutions de métaux alcalins ne présentent pas de phéomène analogue. Cependant avant de donner les résultats auxquels je is arrivé, je vais compléter ce bref historique par l'interprétation oderne que l'on donne à l'ensemble des résultats expérimentaux tenus sur ces solutions.

Nature des solutions métal-ammonium. — Mécanisme de form tion d'un amidure. — On admet que les métaux alcalins dissous da l'ammoniac liquide (ou les amines) sont dissociés en ion métal posi et électron et que l'équilibre est décrit par les relations :

$$M \rightleftarrows M^{+} + e^{-}$$

$$e^{-} + NH_3 \rightarrow NH_2^{-} + H$$

$$2H \rightleftarrows H_2$$

et finalement :

$$M^{+} + NH_2^{-} \rightleftarrows MNH_2.$$

Il y a donc équilibre entre la dissociation du métal en ion positif électron d'une part, et l'amidure qui est le terme de la réaction d'aut part (17). Cet électron va donner à ces solutions une conductance é vée puisqu'il semble libre comme dans le métal. On obtient effectiv ment une conductance de plusieurs milliers de mho cm^{-1}, très sup rieure à celle que donnent les solutions ioniques mais inférieur également — d'un facteur 100 environ — à celles des métaux. C'é cet électron qui donne lieu au phénomène de résonance.

Existence de composés définis dans les solutions métal-ammonium. La recherche de composés définis dans les solutions de métaux alcali ou alcalino-terreux dans l'ammoniac liquide a été l'objet de nombre travaux. Les premiers auteurs ont cru très vite à l'existence de t composés. C'est ainsi que, dans le cas des métaux alcalins Mo san a affirmé l'existence de composés (M, NH_3) ou ($M(NH_3)_3$) où est le métal alcalin (42). Le cas du lithium a retenu particulièreme l'attention des chercheurs. En 1908, Kraus (34) a repris ces études e affirmé la non-existence de (Li, NH_3), le composé qu'il obtenait av une teneur en ammoniac beaucoup plus forte. Mais le travail qui par décisif est celui de Benoit (3) qui a construit des isothermes pression vapeur-quantité d'ammoniac existant dans la solution (pour une qua tité de lithium donnée). D'après les paliers que présentent ces courb Benoit conclua à *l'existence de la combinaison* [$Li(NH_3)_4$] et réfu les anciennes déterminations attribuant une quantité d'ammoniac pl petite. En employant la méthode de Joannis (30) il arriva encore à même conclusion. Le lithium ammonium est un liquide mordoré q s'altère rapidement au contact de l'air et sa décomposition (à l'abri l'air) conduit à la formation d'amidure :

$$Li(NH_3)_4 \rightarrow LiNH_2 + \frac{1}{2} H_2 + 3NH_3.$$

Jaffe (29) a confirmé les résultats de Benoit et a même déterminé point de fusion de ce composé (— 181 ± 3° C). Si l'existence du lithiu ammonium est bien établie, *il n'existe pas de composé analogue po*

s *autres métaux alcalins*. Birk et MacDonald (5) ont réfuté assez cemment les anciennes hypothèses faites à ce sujet. Par contre les calino-terreux forment des composés définis : Kraus (35) a confirmé s premiers travaux sur ces corps et l'existence de composés $M(NH_3)_6$.

Cela met en évidence les analogies qui existent entre le lithium et les calino-terreux ; mais il est bien connu que le lithium se rapproche, ar de nombreuses propriétés chimiques, davantage des métaux alcano-terreux que des autres métaux alcalins.

La nature des liaisons qui unissent le métal aux molécules d'ammoac n'a pas été beaucoup étudiée. Il semble que la constitution de ces omposés définis se rapproche de celle des hydrates. Les molécules ammoniac comme les molécules d'eau, possèdent un moment élecique permanent élevé qui les rend susceptibles d'être attirées ou reteues par les ions. Les ions s'hydratent d'autant plus facilement que ur charge est plus élevée et que leur volume est plus petit ; c'est ainsi ue les ions lithium et calcium par exemple s'hydratent plus facileent que les ions sodium et potassium.

CHAPITRE VII

Obtention des solutions de lithium dans l'ammoniac liquide.

On vient de voir que le lithium est très oxydable à l'air et que les olutions de lithium dans l'ammoniac liquide se transforment très rapiement en amidure au contact de l'air et de la vapeur d'eau de l'atmohère. Aussi ces solutions doivent-elles être préparées en l'absence tale d'air et on ne peut les étudier qu'en tubes scellés.

Le dispositif que j'ai utilisé permet, comme nous allons le voir, de ondenser l'ammoniac dans l'appareil dans lequel règne une atmosphère azote et d'introduire le lithium, coupé également sous azote, sans ntrée d'air dans l'appareil,

Dispositif expérimental. — La figure 24 donne une représentation hématique de l'installation. L'ammoniac est condensé dans une olonne Vigreux C qui traverse un vase Dewar D_1 contenant un mélange e glace carbonique et d'acétone. Le gaz liquifié s'écoule à travers un etit tube A jusque dans le tube expérimental en U qui doit contenir solution. Ce tube T a été fermé soigneusement à l'autre extrémité et est placé dans un autre Dewar D_2 contenant également le mélange éfrigérant. Un système de robinets à trois voies V_1 et V_2 permet de

mettre l'installation en communication avec une pompe à vide, u bouteille d'azote ou l'atmosphère. Un manomètre à mercure permet contrôler la pression qui règne dans l'installation. Le lithium est intr duit par une ouverture E fermée par un bouchon rodé. Tous les join sont rodés. Le tube exp rimental T étant fixé l'aide d'un caoutchou on opère de la façon su vante :

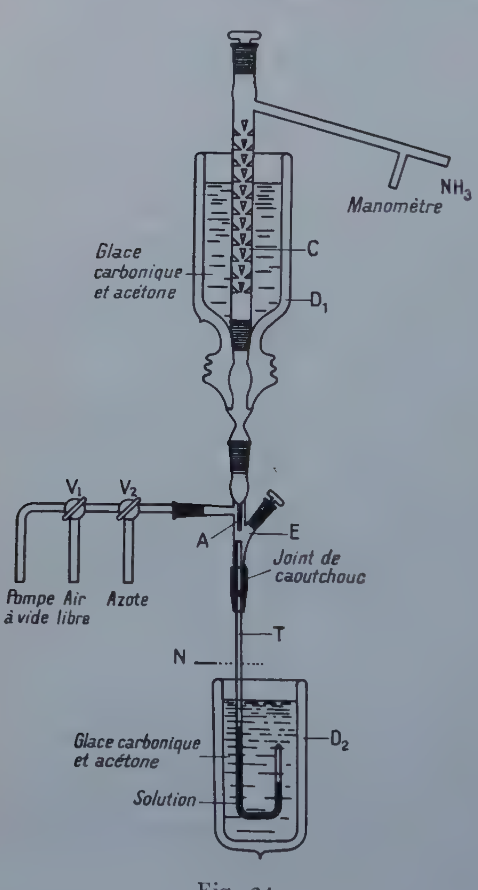


Fig. 24.

1) après avoir iso l'atmosphère à l'aide V_1 on vide d'air to l'appareil et on met communication à l'ai de V_2 avec l'azote jusqu obtenir une pression lég rement supérieure à pression atmosphérique

2) on coupe le lithiu sous un jet d'azote da un petit ballon où l'on pratiqué deux petites o vertures pour introdui les instruments de cou et on introduit le lithiu par l'ouverture E p laquelle on fait s'écoul un jet d'azote ;

3) on referme E et o ouvre la bouteille d'am moniac en mettant communication à l'ai de V_1 et V_2 avec l'atmo phère de sorte que le g ammoniac qui n'aura pas été condensé puis s'écouler vers l'extérieu

4) lorsque la quantité d'ammoniac liquide obtenue est suffisante o pompe légèrement de façon à amener une pression de l'ordre de 40 c de mercure puis on scelle le tube au niveau N, à l'aide d'un chal meau. Le scellement du tube à 3 ou 4 cm au-dessus du mélange réfrig rant n'est pas aisé ; certains tubes même en pyrex ne résistent pas à u si fort gradient de température et le scellement éclate lorsque le tub revient à la température ambiante. De plus la formation d'amidu

accompagne d'un dégagement d'hydrogène. Enfin j'ai été amené omme on le verra, à élever la température. La pression croît très vite , en général, les scellements ne résistent pas au-dessus de 50° C (pres-on de l'ordre de 15 kg/cm²).

Dosage des solutions. — Les dosages peuvent se faire de deux açons différentes :

1) on détermine le poids de lithium introduit dans le tube en pesant e morceau de lithium avant et après en avoir coupé la petite quantité ntroduite dans le tube. Par différence on a le poids cherché. Lorsque a solution est scellée et qu'elle est revenue à la température ambiante, n détermine le volume de la solution et on connaît ainsi la concentra-ion de la solution en molécule de lithium par litre de solution ;

2) on peut également déterminer la concentration lorsque, au bout 'un certain temps, la solution est décomposée. L'amidure de lithium e dépose au fond du tube. On peut l'ouvrir et, par pesées successives vant et après que l'ammoniac se soit évaporé, déterminer le poids de 'ammoniac et celui de l'amidure formé. Il est aisé d'en déduire le poids le lithium puis la concentration cherchée.

Les deux méthodes donnent des résultats équivalents ; de toutes açons la quantité de lithium étant de quelques milligrammes la préci-ion n'est pas très grande : pour les solutions les plus concentrées 'incertitude sur la concentration est de l'ordre de 5 p. 100, elle atteint o p. 100 pour les solutions diluées.

Introduction du tube dans la cavité. Variation thermique. — Lorsque la solution est revenue à la température ambiante on obtient n liquide bleu foncé. En retournant le tube en U on laisse couler dans a petite branche du tube qui a été fermé avec soin avant la fabri-ation de la solution un petit volume de liquide. C'est cette branche qui st introduite dans la cavité électromagnétique. On détermine le volume ptimum : celui qui donne le plus fort signal de résonance ; il est de 'ordre de 0,1 cm³.

Lorsqu'on fait varier la température à l'intérieur de la cavité il appa-aît une difficulté : seule une branche du tube subit la variation ther-nique et la différence de température entre les deux branches du tube roduit une distillation sous vide la concentration diminuant du côté le lus froid alors qu'elle augmente de l'autre côté. Aussi faut-il couper le ube en U de façon à ne conserver que la petite branche du tube seule utile. Cette opération délicate exige de plonger les deux branches lu tube dans de l'azote liquide pour avoir une dépression suffisante et pouvoir couper au chalumeau sans risque de voir éclater le tube.

CHAPITRE VIII

Résultats expérimentaux.

A. — Solutions de lithium dans l'éthylamine.

Avant d'étudier les solutions de lithium dans l'ammoniac liquide, j'ai essayé quelques solutions de lithium dans l'éthylamine. Le procédé de fabrication de ces solutions est d'ailleurs le même ; l'éthylamine utilisée provient de tubes scellés du commerce (Prolabo RP). Les raies obtenues sont fines, assez intenses, symétriques et simples quelle que soit la concentration. Avec une solution contenant 1,5 mol/litre, la largeur du signal est *0,65 gauss* en bon accord avec les valeurs trouvées dans le travail déjà cité (38). Ces solutions se décomposent progressivement au cours du temps et l'intensité du signal diminue. Je n'ai pas poursuivi cette étude pour me consacrer plutôt aux solutions dans l'ammoniac liquide, la complexité des raies observées alors me paraissant particulièrement intéressante.

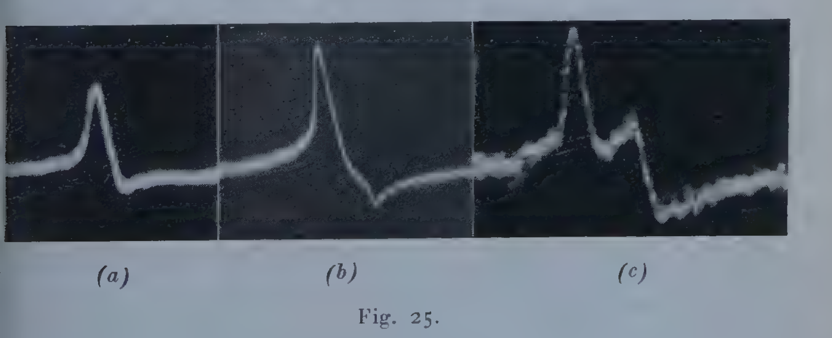
B — Solutions de lithium dans l'ammoniac liquide.

Dès les premières observations des signaux de résonance paramagnétique donnés par les solutions dans l'ammoniac liquide, j'ai constaté que les raies sont très dissymétriques et que l'on obtient même un dédoublement de la raie de résonance lorsque la concentration croît (15). J'ai pensé au premier abord que cela pouvait provenir d'un défaut de l'appareil. Cependant ce dédoublement ne se produisait que pour ces solutions dans l'ammoniac liquide et pas du tout pour les solutions dans l'éthylamine ou pour d'autres substances aussi absorbantes telles que les charbons. Néanmoins j'ai procédé à un examen critique de l'installation en modifiant autant que possible les conditions de fonctionnement : c'est ainsi que j'ai modifié la fréquence d'émission, la position du coupleur directif polarimétrique, la position de l'échantillon dans la cavité, la longueur de la cavité (2 fois $\frac{\lambda g}{2}$ au lieu de 3), etc. Le signal conservait toujours la même allure (avec évidemment une intensité moindre).

J'ai alors cherché à étudier plus particulièrement ces signaux et j'ai mis en évidence 3 facteurs qui agissent sur leur forme et leur intensité : la concentration, le vieillissement et la température. Je vais donner maintenant les principaux résultats expérimentaux.

Influence de la concentration. — Les solutions de lithium dans l'ammoniac liquide ont déjà été étudiées par Lévy comme je l'ai déjà dit, aux concentrations 0,2 et 0,35 mol/litre. J'ai surtout étudié des solutions plus concentrées. Cependant on est très vite limité par la forte conductibilité et par conséquent par une absorption intense. De plus les solutions concentrées sont épaisses, il est difficile de les rendre homogènes et d'avoir ainsi une concentration bien définie dans un très petit volume. On est également limité du côté des solutions diluées par l'instabilité de ces solutions. Les solutions diluées — concentration inférieure à 0,1 mol/litre — ne sont stables en général qu'à basse température et se décomposent spontanément à la température ambiante. Cela peut provenir aussi du fait que, au moment du scellement du tube, il y a toujours une légère formation d'amidure près du scellement par décomposition, par la chaleur, des traces de solution qui mouillent l'intérieur du tube ; cela s'observe par la formation de petits points blancs d'amidure, et on a vu que l'amidure catalysait la réaction de décomposition de la solution. Ainsi ces traces d'amidure qui ont un effet instantané négligeable sur des solutions plus concentrées suffisent ici à amorcer, à la température ambiante, la décomposition que l'on observe par décoloration progressive de la solution à partir du scellement (lorsque on a retourné le tube) et qui gagne le tube en quelques minutes. On pourrait envisager peut-être un autre dispositif de scellement des solutions plus diluées mais cela ne m'a pas paru utile, ces solutions étant de toutes façons instables.

Les oscillogrammes (*a*), (*b*), (*c*) de la figure 25 sont relatifs à des solutions de concentrations respectives 0,20, 0,48, 0,70 mol/litre à la



(*a*) (*b*) (*c*)

Fig. 25.

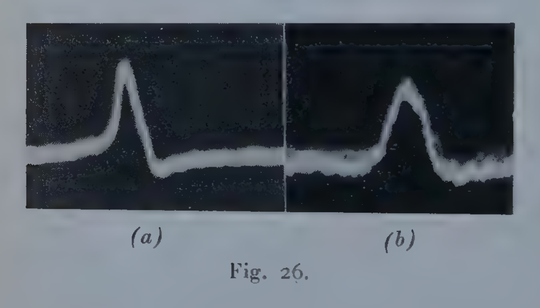
température ambiante. On voit que le premier signal est très dissymétrique ; le deuxième présente un pic inverse très net, et le troisième a l'aspect d'une raie d'*absorption* suivie d'une raie de *dispersion*.

J'ai étudié des solutions de concentration plus élevée et jusqu'à

2 mol/litre ; l'aspect du signal n'est pas sensiblement différent de celui qui est montré par l'oscillogramme (*c*).

Le facteur de Landé est le même pour tous les pics principaux (à la précision des mesures) : $g = 2{,}0007 \pm 0{,}0006$. Il s'agit bien entendu du facteur de Landé apparent. Les largeurs des signaux sont respectivement pour (*a*), (*b*), (*c*) : 0,28, 0,26, 0,21 gauss. On peut enfin évaluer sur le dernier oscillogramme la distance δH qui sépare les deux pics : $\delta H = 0{,}53$ gauss. Ainsi le « déplacement » relatif du g, soit $\frac{\delta g}{g}$ est égal à 0,0004 soit $\delta g = 0{,}0008$.

Influence du vieillissement. — Le vieillissement se caractérise du point de vue chimique par la formation d'amidure ; plus exactement l'équilibre entre la solution et l'amidure se déplace progressivement vers ce dernier stade. Qualitativement la solution devient de plus en plus limpide et passe du bleu foncé au bleu clair pour finir par être complètement transparente ; l'amidure, blanc, précipite. L'évolution de l'aspect de la solution est d'ailleurs le même que celui des solutions de lithium dans l'éthylamine. Mais alors que l'aspect des courbes de résonance reste le même dans ce dernier cas avec simplement une diminution d'intensité, on observe ici une variation de la forme des raies.



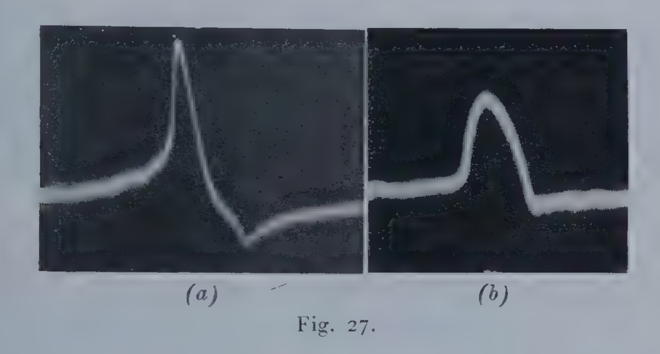
(*a*) (*b*)

Fig. 26.

Pour les solutions diluées la décomposition se fait en quelques jours. Les oscillogrammes (*a*) et (*b*) de la figure 26 sont relatifs à la solution de concentration 0,20 mol/litre et ont été enregistrés le jour de la fabrication de la solution et le lendemain. La raie devient symétrique puis disparaît progressivement les jours suivants. Les deux signaux que donnent, au début, les solutions plus concentrées se rapprochent progressivement pour finir par se confondre en un seul signal moins intense, plus large, et de plus en plus symétrique. Les oscillogrammes de la figure 27 sont relatifs à la solution de concentration 0,48 mol/litre le premier jonr et 16 jours après. La largeur du pic principal est, en (*a*), 0,25 gauss et en (*b*) 0,52 gauss. Quant à la position du pic, il semble que la position du pic unique (*b*) ait le même g que le pic initial principal (la précision sur la mesure de g est $3 \cdot 10^{-4}$, et il est possible qu'il y ait une légère variation qui n'ait pas pu être appréciée).

Après un plus long vieillissement le signal diminue progressivement d'intensité. Il est de plus en plus symétrique, mais il n'a pas la finesse

de la raie principale initiale ; il semble qu'il n'ait plus une forme de Lorentz.

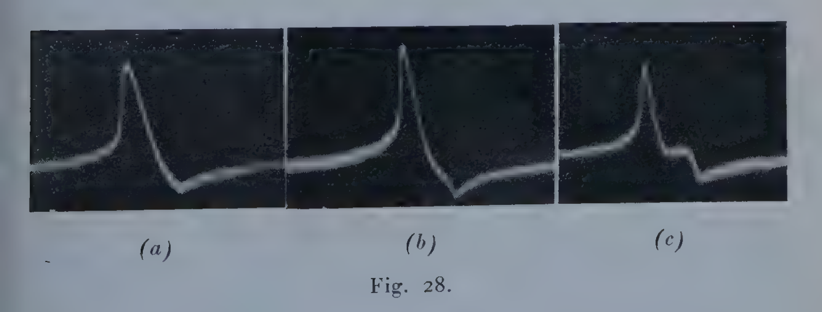


(a) (b)

Fig. 27.

Influence de la température. — La température a une influence considérable sur la forme des signaux observés. Alors qu'elle influe, de façon générale, uniquement sur l'intensité des signaux de résonance paramagnétique, elle agit ici sur la forme des raies. Un abaissement de température a un effet analogue au vieillissement : le deuxième pic a tendance à se rapprocher du premier. Mais ici le phénomène est réversible, le retour à la température initiale redonne le signal initial.

Solutions fraîchement préparées. — Les oscillogrammes (*a*), (*b*), (*c*) de la figure 28 sont relatifs à une solution contenant 0,48 mol/litre



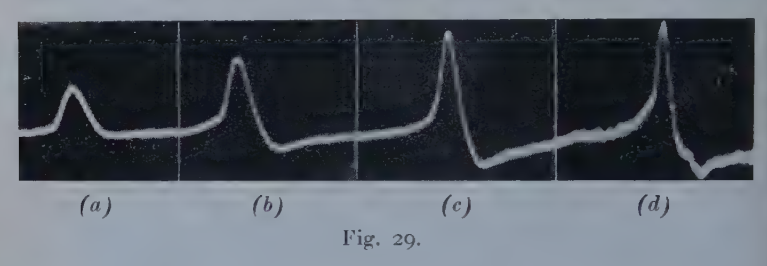
(a) (b) (c)

Fig. 28.

aux températures 10, 25, 50° C. La forme (*a*) à une largeur de 0,30 gauss et le pic principal de la forme (*c*) a une largeur de 0,17 gauss. Sur ce dernier oscillogramme, la distance des deux pics est à peu près la même que précédemment soit $\delta H = 0{,}50$ gauss.

Les oscillogrammes (*a*), (*b*), (*c*), (*d*) de la figure 29 représentent l'évolution d'une autre solution contenant 0,54 mol/litre aux tempéra-

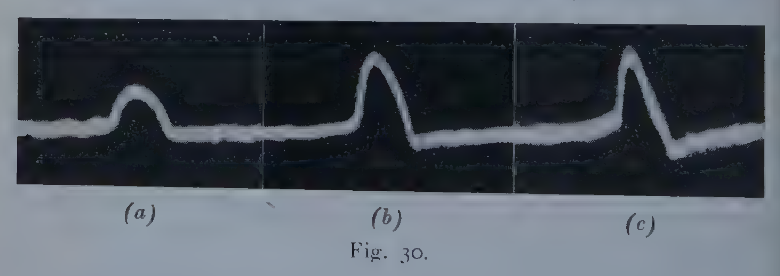
tures suivantes : — 40, 0, + 20, + 35° C. La largeur des signaux est 0,27, 0,27, 0,21, 0,16 gauss.



(a) (b) (c) (d)

Fig. 29.

Solutions partiellement décomposées. — Sur de vieilles solutions partiellement décomposées on trouve un phénomène analogue. Une solution contenant 0,48 mol/litre donne, au bout de 16 jours les signaux représentés figure 30 aux températures suivantes : — 55°, + 20°, + 45° C. Les largeurs sont respectivement : 0,50, 0,50, 0,36 gauss.



(a) (b) (c)

Fig. 30.

Notons enfin que, de façon générale, la variation relative de l'intensité des raies ne provient pas uniquement de l'évolution du phénomène de résonance paramagnétique. En effet la conductibilité de ces solutions varie avec la température. Ainsi l'absorption de l'échantillon à l'intérieur de la cavité varie et l'intensité du signal est modifiée de la même façon sans que cela puisse être attribué *uniquement* à une variation du nombre de centres paramagnétiques.

CHAPITRE IX

Interprétation des résultats expérimentaux.

Je vais développer dans ce chapitre des considérations permettant de justifier le dédoublement des raies observées expérimentalement ainsi que l'aspect général de ces raies et la variation de leur forme.

Dans une première partie je vais montrer que le dédoublement des raies peut s'expliquer en remarquant que le lithium existe dans la solution sous deux formes et que la fréquence de résonance de l'électron de conduction produisant l'absorption de résonance paramagnétique peut être légèrement différente lorsque cet électron est couplé à une forme ou à une autre.

Dans une deuxième partie je vais proposer une explication de la forme des raies en montrant, de façon générale, l'influence possible du champ démagnétisant de haute fréquence sur la forme des signaux de résonance paramagnétique électronique.

Existence dans la solution de deux éléments résonants. — L'aspect extérieur de ces solutions est caractérisé par la présence d'une phase granulaire bleue, très divisée, baignant dans un liquide également bleu. Aussi ces solutions sont-elles assez épaisses, surtout lorsque la concentration est élevée, et peu mobiles. On peut penser que ces deux phases sont de constitution différente et peuvent présenter chacune une résonance paramagnétique particulière. Aussi ai-je essayé de les séparer mécaniquement par centrifugation. Mais la différence de densité de ces deux phases est très faible et la séparation est difficile d'autant plus que les tubes scellés sous pression résistent mal aux grandes vitesses de centrifugation Les essais de résonance de la partie supérieure et de la partie inférieure n'ont montré aucune différence, les courbes de résonance présentent le même aspect. Ce résultat n'est pas surprenant : en effet les solutions diluées ou les solutions dans l'éthylamine présentent le *même aspect extérieur* et donnent cependant une raie de résonance unique. Cette constitution en deux phases est caractéristique des solutions de tous les métaux alcalins dans l'ammoniac liquide ; c'est d'ailleurs cela qui avait fait croire, à tort, aux premiers expérimentateurs, qu'il y avait des composés définis dans toutes les solutions métal alcalin-ammoniac.

On pourrait penser également que les deux raies peuvent provenir de deux isotopes du lithium. En fait, dans le lithium naturel il y a plus de 99 p. 100 de lithium 7. La proportion de lithium 6 est très faible. Il ne pourrait donc être à l'origine d'une aussi importante raie. On expliquerait d'ailleurs difficilement qu'une faible variation de température puisse modifier aussi considérablement l'aspect des courbes de résonance.

On a vu chapitre VI que les études chimiques et physico-chimiques des solutions de lithium dans l'ammoniac liquide ont montré l'existence d'un composé défini : $Li(NH_3)_4$. Il y aurait ainsi, dans les solutions où l'ammoniac est en excès, un *équilibre entre le lithium métallique simplement ionisé et le lithium solvaté par 4 molécules d'ammoniac.* C'est-à-dire qu'on peut envisager *deux formes de lithium dissous*,

l'équilibre entre ces deux formes pouvant se déplacer dans un sens ou dans l'autre suivant les conditions.

Les études d'absorption optique de ces solutions (23) n'ont pas mis en évidence ces deux composés. Cela est normal : le coefficient d'absorption croît vers le rouge sans qu'on ait atteint un maximum d'absorption. La bande d'absorption est très large; et même si les deux composés présentaient une absorption un peu différente il ne serait pas possible de l'observer.

Il semble que cette existence de deux formes de lithium dissous puisse expliquer le dédoublement des raies. En effet l'électron de conduction responsable de la résonance paramagnétique n'est pas absolument libre et il peut se coupler à l'une ou à l'autre forme de lithium. Le facteur de Landé est toujours inférieur à 2,0023, facteur de Landé de l'électron libre en accord avec tous les travaux qui ont été publiés sur les autres solutions de métaux alcalins. Le couplage de l'électron de conduction avec l'une ou l'autre forme peut être différent et on peut envisager ainsi une différence entre les facteurs de Landé correspondant à l'un ou à l'autre couplage.

Un rapprochement est sans doute possible avec le « schift » observé en résonance nucléaire. Knight (33) a étudié expérimentalement la résonance nucléaire du lithium métallique et du lithium associé à une molécule : le chlorure de lithium. Il a observé que les fréquences de résonance différaient de 3,4 KHz à 9,4 MHz et que ce schift était proportionnel au champ de résonance, la variation relative étant ainsi de l'ordre de 0,35 p. 1 000. Townes a suggéré que ce schift peut être dû à l'action de l'électron de conduction au voisinage du noyau qui serait différente dans le cas de lithium seul et du lithium dans un de ses sels. Inversement on peut penser que, l'interaction étant réciproque, la différence entre le facteur de Landé de l'électron entièrement libre et d'un électron de conduction n'est pas la même lorsque cet électron de conduction est couplé à un ion lithium seul ou a un ion lithium solvaté. Remarquons enfin que le déplacement du g observé ici de l'ordre de 0,0008, soit 0,4 p. 1 000 est du même ordre de grandeur que celui qui a été observé en résonance nucléaire.

Influence du champ démagnétisant de haute fréquence sur la forme des signaux. — Notons d'abord que la déformation des signaux par balayage rapide ne peut être évoquée ici. Cette déformation, facile à atteindre en résonance nucléaire (21), exige une vitesse de balayage très grande en résonance électronique. Elle a cependant été observée sur les solutions de sodium dans l'ammoniac liquide (18), mais avec une vitesse de balayage très supérieure à celle que j'utilise.

Sous les conditions que j'ai précisées, j'ai observé soit un signal déformé soit un signal double, le deuxième raie ayant une forme partiellement dérivée. Il m'a semblé que la forme de ces raies pouvait s'expliquer en

onsidérant l'action du champ démagnétisant de haute fréquence. Le hamp démagnétisant joue un rôle primordial en résonance ferromagnéique. Kittel (32) a montré que la fréquence de résonance ν_0 peut être très lifférente de la valeur $\left(\frac{\gamma}{2\pi} . H\right)$ et que sa valeur dépend de la forme de 'échantillon. Il a montré que, dans le cas le plus général où les facteurs lémagnétisants sont N_x, N_y, N_z — le champ statique étant suivant z et e champ haute fréquence suivant x — la pulsation de résonance est lonnée par :

$$\omega = \gamma \left\{ [H_0 + (N_x - N_z)M_0][H_0 + (N_y - N_z)M_0] \right\}^{\frac{1}{2}}$$

M_0 étant le moment magnétique statique. En ferromagnétisme, M_0 est rès grand ; en paramagnétisme au contraire sa valeur est très faible et a fréquence de résonance est perturbée de façon négligeable par le hamp démagnétisant. Cependant la susceptibilité transverse — égale, au moment de la résonance, au produit de la susceptibilité statique χ_0 oar $\frac{H_0}{\Delta H}$, H_0 étant le champ de résonance et ΔH la largeur à mi-haueur de la courbe de résonance — devient très importante dans le cas les champs forts et des raies fines. Les considérations que je vais dévepper me paraissent justifiées *a posteriori* par les résultats expérimenaux conformes aux prévisions, bien qu'on puisse s'étonner — *a priori* — de l'influence du champ démagnétisant transverse sur la forme des aies alors qu'il s'élimine en ce qui concerne la fréquence de résonance lans le cas d'une sphère comme il apparaît dans la formule ci-dessus t bien qu'on puisse chercher aussi d'autres causes de déformation des ignaux telles que l'anisotropie (6) ou encore l'effet de peau (19) qui our de forts diamètres de grains pourrait produire une dissymétrie.

J'ai montré (14) que, de façon générale, l'introduction du champ lémagnétisant de haute fréquence pouvait expliquer la dissymétrie des aies simples. Les courbes étant décrites en fonction du champ magnéique statique, les auteurs ont montré, dès les premiers travaux sur les adicaux organiques (25), que les deux flancs de la courbe de résonance nt des pentes différentes, la pente la plus faible étant du côté des hamps faibles (4). Cette dissymétrie s'explique aisément par les consilérations que j'ai développées.

Je ne vais envisager ici que le cas de deux raies fines très rapprohées.

Cas de deux raies fines très rapprochées. — Supposons qu'on ait n mélange de deux constituants ayant des champs de résonance très oisins. Soit H_1 l'amplitude du champ de haute fréquence, et désignons ar χ_1 et χ_2 les susceptibilités transverses complexes de chacun. Ces usceptibilités étant, au voisinage de la résonance, beaucoup plus granles que les susceptibilités statiques, on peut négliger ces dernières. Ainsi haque constituant est soumis au champ H_1 diminué de la somme des

champs démagnétisants des deux constituants. Le champ démagnétisant total est ainsi $k(\chi_1 + \chi_2)H_1$, k étant un facteur qui dépend de la forme de l'échantillon. Le champ démagnétisant effectif auquel est soumis l'échantillon est $H_e = H_1[1 - k(\chi_1 + \chi_2)]$. L'intensité d'aimantation étant $(\chi_1 + \chi_2) \times [1 - k(\chi_1 + \chi_2)] \times H_1$, faisons l'hypothèse que tout se passe comme si la susceptibilité effective était :

$$\chi_e = (\chi_1 + \chi_2) \times [1 - k(\chi_1 + \chi_2)].$$

Au voisinage des deux résonances χ_1 et χ_2 sont complexes, et l'appareil est réglé pour donner un signal fonction de la partie imaginaire de la susceptibilité, soit :

$$\chi_e'' = (\chi_1'' + \chi_2'') - 2k(\chi_1'\chi_1'' + \chi_2'\chi_2'' + \chi_1'\chi_2'' + \chi_2'\chi_1'').$$

La courbe de résonance représente donc la variation de χ_e'' en fonction de H. Admettons que χ_1', χ_2', χ_1'', χ_2'', soient donnés par les équations de Bloch. Les équations de Bloch peuvent s'écrire :

$$\chi' = A \frac{x - x_0}{1 + (x - x_0)^2} \qquad \text{et} \qquad \chi'' = A \frac{1}{1 + (x - x_0)^2}$$

où :

$$A = \frac{\chi_0 H_0}{\Delta H} \qquad \text{et} \qquad x = \omega T_2 = \frac{2H}{\Delta H}.$$

Les équations ont évidemment même forme pour les deux constituants, le coefficient A ayant la valeur A_1 ou A_2, le champ de résonance la valeur x_1 ou x_2. Le terme correctif est proportionnel au carré de ces coefficients et peut avoir une valeur non négligeable dans le cas des raies fines (ΔH petit) et des fréquences élevées (H_0 grand).

Je vais montrer par un exemple numérique les formes que l'on peut prévoir en traçant point par point la courbe χ_e'' en fonction de H, avec les hypothèses énoncées et en supposant l'échantillon sphérique. Supposons que l'on ait $A = 0{,}250$, valeur qui correspond aux solutions de lithium dans l'ammoniac liquide : champ de résonance 1 250 gauss, largeur de la raie 0,20 gauss, susceptibilité statique $4 \cdot 10^{-5}$. Les courbes de la figure 31 sont tracées dans les trois cas suivants :

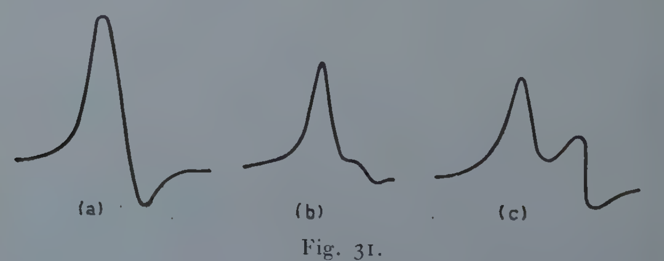


Fig. 31.

a) les deux signaux sont identiques : $A_1 = A_2 = 0,250$. La distance
sommets des courbes χ_1'' et χ_2'' est donnée par $x_2 - x_1 = 1$;
b) le deuxième signal est deux fois moins intense que le premier
$= 0,125$), et la distance des sommets est deux fois plus grande
$- x_1 = 2$) ;
c) les deux signaux sont identiques comme dans (a) mais ils sont
is fois plus éloignés ($x_2 - x_1 = 3$).

Conclusion. — Ainsi il me semble que l'action du champ démagnéti-
it telle qu'elle vient d'être envisagée puisse rendre compte de la forme
s signaux observés. On trouve figure 31, les trois types de signaux
enus expérimentalement :

— dissymétrie de la raie,
— pic inverse se détachant du pic principal,
— aspect d'une courbe de *dispersion* pour le second pic.

Cela ne constitue évidemment qu'une analogie phénoménologique.
s courbes ont été calculées en donnant aux paramètres χ_0, ΔH, des
eurs moyennes pour ces solutions. Il n'a pas été tenu compte de la
riation de la susceptibilité avec la température ou la concentration ;
n'est pas certain que les raies aient rigoureusement une forme de
rentz, etc. C'est pourquoi on ne saurait faire une analyse graphique
acte des oscillogrammes mais, simplement, il y a une analogie frap-
nte entre les courbes théoriques et les oscillogrammes. La variation
l'aspect des raies expérimentales serait due à la variation de la pro-
rtion du second constituant : le lithium ammonium. L'accroissement
la concentration augmente la quantité de $Li(NH_3)_4$, d'où l'apparition
plus en plus nette du second pic. Au contraire le vieillissement et
baissement de la température en diminuent la proportion.

Ainsi, *alors que la résonance des autres métaux alcalins dans
mmoniac liquide donne une raie simple, la résonance du lithium
ut donner une raie double :* cela est la conséquence que, seul, le
hium forme un composé défini, le lithium ammonium. Il serait inté-
sant de chercher à isoler ce lithium ammonium et à le dissoudre
ns un solvant convenable pour observer la résonance : on mettrait
si directement en évidence la différence des facteurs de Landé.

Il serait intéressant également de chercher à observer la résonance
s métaux alcalino-terreux dans l'ammoniac liquide. Comme dans ce
il existe aussi des composés définis, on peut prévoir que les signaux
e l'on obtiendrait présenteraient un dédoublement analogue à celui
e j'ai observé.

Enfin pour contrôler l'action du champ démagnétisant sur la forme
s raies, il faudrait changer la forme de l'échantillon : cela doit se
percuter sur la forme des raies.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

En résumé, j'ai construit un spectromètre pour résonance par magnétique électronique à 3 000 MHz en excitation circulaire prése tant en particulier un coupleur directif polarimétrique original.

J'ai observé divers signaux de substances variées pour contrôler marche de l'appareil et en étudier les caractéristiques.

J'ai étudié la résonance des solutions de lithium dans l'éthylamine l'ammoniac liquides. Pour ces dernières j'ai mis en évidence dans ce tains cas, l'existence d'un dédoublement des signaux qui ne se prod jamais pour les solutions de sodium et de potassium.

J'ai conclu que l'existence du lithium ammonium en équilibre av le lithium simplement dissous était à l'origine du dédoubleme observé. Enfin, pour expliquer la forme dissymétrique des signau j'ai suggéré une explication basée sur l'influence du champ dém gnétisant de haute fréquence.

(Laboratoire de Physique,
Faculté des Sciences,
20, Cours Pasteur, Bordeaux).

BIBLIOGRAPHIE

(1) A. Abragam. — *Cours de l'Institut National des Sciences et Techniq Nucléaires*, 1956-1957.
(2) J. O. Artman et P. E. Tannenwald. — *J. Appl. Phys.*, 1955, **26**, 11
(3) F. Benoit. — *Bull. Soc. Chim.*, 1923, **33**, 908.
(4) G. Berthet. — *Thèse Paris*, 1957.
(5) A. I. Birck et D. K. C. Mac Donald. — *Journ. Chem. Phys.*, 1948, 741.
(6) B. Bleaney et K. Stevens. — *Rep. Prog. Phys.*, 1953, **16**, 108.
(7) Cady. — *J. Phys. Chem.*, 1897, **1**, 707.
(8) A. Charru. — *J. Phys. Rad.*, 1955, **16**, 96 S.
(9) A. Charru. — *J. Phys. Rad.*, 1955, **16**, 101 S.
(10) A. Charru. — *J. Phys. Rad.*, 1956, **17**, 54 S.
(11) A. Charru. — *C. R. Acad. Sci.*, 1956, **243**, 652.
(12) A. Charru. — *J. Phys. Rad.*, 1956, **17**, 56 S.
(13) A. Charru. — *J. Phys. Rad.*, 1957, **18**, 56 S.
(14) A. Charru. — *C. R. Acad. Sci.*, 1958, **246**, 3445.
(15) A. Charru. — *C. R. Acad. Sci.*, 1958, **247**, 195.
(16) L. J. Chu. — *Journ. of Appl. Phys.*, 1938, **9**, 583.
(17) Elroy, Kleingerg et Davidson. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 51
(18) R. Exterman. — *C. R. Acad. Sci.*, 1955, **241**, 472.
(19) G. Feher et A. F. Kip. — *Phys. Rev.*, 1955, **98**, 337.

0) Freed et Thode. — *Nature*, 1934, **134**, 774.
1) R. Gabillard. — *Rev. Scient.*, 1952, **90**, 307.
2) M. A. Garsten et A. M. Ryan. — *Phys. Rev.*, 1951, **81**, 888.
3) Gibson et Arago. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1918, **40**, 1327.
4) P. Grivet. — *Cahier de Physique*, 1956, **65**, 20.
5) A. N. Holden, C. Kittel, F. R. Meritt et W. A. Yager. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 16.
6) C. A. Hutchinson et R. C. Pastor. — *Phys. Rev.*, 1951, **81**, 282.
7) C. A. Hutchinson. — *J. Phys. Chem.*, 1953, **57**, 546.
8) C. A. Hutchinson et R. C. Pastor. — *Rev. Mod. Phys.*, 1953, **25**, 285.
9) Jaffe. — *Systematic Inorganic Chemistry*, 145.
0) Joannis. — *Ann. Chim. Phys.*, 1906, **7**, 1.
1) A. Kastler. — *Traité d'Optique de Bruhat*. Masson, 1954, ch. XXXIV.
2) C. Kittel. — *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 155.
33) W. D. Knight. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 1259.
34) C. A. Kraus. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1908, **30**, 653.
35) C. A. Kraus. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1925 [43], **47**, 725.
36) R. Lacroix. — *Helv. Phys. Acta*, 1954, **27**, 283.
37) Levinthal, Rogers et Ogg. — *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 182.
38) R. A. Levy. — *Phys. Rev.*, 1956, **31**, 102,
39) P. Loudette. — *J. Phys. Rad.*, 1956, **17**, 46 S.
40) P. Loudette. — *Thèse Bordeaux*, 1956.
41) Moissan. — *C. R. Acad. Sci.*, 1893, **116**, 1370.
42) Moissan. — *C. R. Acad. Sci.*, 1898, **127**, 687.
43) G. Raoult. — *C. R. Acad. Sci.*, 1955, **240**, 2497.
44) R. Servant. — *J. Phys. Rad.*, 1956, **17**, 3 S.
45) R. Servant, P. Loudette et A. Charru. — *C. R. Acad. Sci.*, 1955, **240**, 1978.
46) R. Servant et B. Tsai. — *C. R. Acad. Sci.*, 1938, **206**, 1172.
47) G. P. Southworth. — *Principles and Applications of Wave Guide Transmission*. Van Nostrand, New York, 1950, 327.
48) G. P. Southworth. — *Loc. cit.*, 375.
49) J. Uebersfeld. — *Thèse Paris*, 1955.
50) W. Weyl. — *Pogg. Ann.*, 1863, **121**, 601.
51) E. Zavoïsky. — *J. Phys. U. S. S. R.*, 1945, **9**, 211-245.

---

mprimé avec les *Annales de Physique*. *Le Gérant* : G. Masson.

épôt légal : 1960, 4e trimestre, no d'ordre 3380, Masson et Cie, éditeurs, Paris
Printed in France. Imprimerie Barnéoud S. A. (31.0566), Laval, no 4163. — 11-1960

L'EFFET DE DÉBIT DANS UN MASER A RÉSONANCE NUCLÉAIRE EN CHAMP ÉLEVÉ [1]

Par Claude FRIC

I. — Généralités sur les stabilisateurs d'induction magnétique.

Avant-propos. — Un certain nombre d'appareils utilisés pour la éalisation des montages d'expériences de physique nucléaire, en partiulier les aimants de spectroscopie, les électroaimants de cyclotron, les imants de magnétron, etc., nécessitent pour leur emploi correct, une nduction magnétique qui doit être maintenue constante souvent à nieux que 10^{-5} en valeur relative et sur des intervalles de temps plus u moins longs suivant la durée des mesures à effectuer ; cette durée eut atteindre 20 minutes dans l'exemple caractéristique de la spectroraphie à haute résolution.

On trouve dans la littérature spécialisée un bon nombre de publicaions apportant déjà une solution à ce problème. Un caractère important es divers procédés est leur précision, mais pour les étudier il est plus acile et plus naturel de classer les régulateurs d'induction en trois types ien distincts suivant le principe de la réalisation :

a) Stabilisation directe ou indirecte de l'intensité du courant magnéisant.

b) Stabilisation à partir d'une raie d'absorption de résonance magnéique nucléaire, ou de résonance électronique.

c) Stabilisation par réaction négative à partir de la loi de l'induction, vec (ou même sans) dispositif d'intégration.

Stabilisation de l'intensité du courant magnétisant. — Cette olution est la plus simple et aussi la plus facile ; elle donne des résul-

(1) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris our obtenir le grade de Docteur ès Sciences physiques et soutenue le devant la Commission d'examen.

tats convenables et est très souvent utilisée comme préstabilisation, permettant ensuite de tirer le meilleur parti d'un dispositif plus fin. Une résistance de qualité est placée en série avec le bobinage de l'électroaimant et délivre une tension qui est comparée avec une tension de référence ce qui permet d'obtenir par différence un signal d'erreur. On peut employer ce dispositif quel que soit le générateur de courant utilisé.

Stabilisation du courant d'une génératrice à courant continu. — Les dispositifs proposés pour l'asservissement d'une dynamo sont lourds et fort encombrants, on trouvera leur description dans les références (20) (30) (35) (37) (38) (48) (52), et sont surtout utiles avec les électroaimants de très grande puissance. On peut obtenir une stabilisation en courant de 10^{-3} à 10^{-4}, mais comme la régulation est indirecte, la bande passante du servosystème est assez réduite en raison des constantes de temps de l'induit et de l'inducteur de la machine. La réponse en régime transitoire est par conséquent lente.

On peut cependant se contenter de ne réguler et de façon directe qu'une partie du courant magnétisant (1).

Une amélioration notable est apportée par les systèmes redresseurs qui ne comportent plus de parties tournantes.

Stabilisation d'un courant redressé. — Le courant alternatif étant redressé, il convient de corriger le courant obtenu des fluctuations aléatoires résiduelles dans une bande de fréquence s'étendant au moins du continu jusqu'à la fréquence maxima de l'ondulation résiduelle. Il est donc nécessaire d'augmenter la bande passante de façon considérable, ce qui améliore la réponse en régime transitoire. Dans le cas des hautes tensions et faibles débits requis pour enroulements à haute impédance, il est possible de contrôler directement le courant par des tubes régulateurs, solution adoptée par Varian (55), mais l'ensemble cependant reste encore encombrant, d'un mauvais rendement (50 p. 100) et risque d'être dangereux dans l'expérimentation courante.

Pour des tensions continues plus faibles de l'ordre de 100 V et des courants forts compris entre 5 et 50 A pour les charges de faibles impédances, les tubes électroniques sont avantageusement remplacés par des transistors de puissance (26) (27) (37), le rendement du régulateur est alors bien meilleur et peut atteindre 95 p. 100. Nous utiliserons par la suite une alimentation de ce type réalisée au Laboratoire d'Electronique de la Sorbonne par Sauzade (43).

Ces dispositifs permettent d'obtenir un facteur de stabilisation en courant compris entre 10^{-4} et 10^{-5} mais ne sont utilisables que pour un électroaimant donné : l'impédance des enroulements magnétisants détermine la valeur du shunt placé en série et la structure de l'ensemble des transistors régulateurs.

On doit noter qu'un courant parfaitement stabilisé ne produit pas

ne induction parfaitement stable, car toute variation accidentelle de réluctance du circuit magnétique, par exemple sous l'influence de la empérature, entraînera une variation de l'induction non compensée.

Stabilisation par une raie d'absorption. — Ces dispositifs ne peuvent être construits en règle générale que si l'on dispose d'une préstailisation de l'induction magnétique ; ils conduisent à un degré de stailisation très élevé : 10^{-5} à 10^{-7} mais sont délicats à mettre en œuvre et résentent l'inconvénient d'utiliser une portion de l'entrefer dans sa égion la plus homogène. Le signal d'erreur s'obtient à partir d'une aie de résonance magnétique nucléaire des protons ou de la raie élecronique d'un radical libre comme le D. P. P. H.

On peut distinguer plusieurs types suivant le procédé par lequel on btient le signal d'erreur.

Balayage étroit de la raie. — L'induction magnétique B_0 dans l'entrefer st réglée au voisinage de la valeur correspondant à la résonance des rotons $B_r = \omega_r/\gamma$. On adjoint un balayage sinusoïdal, si bien que :

$$B_0 = B_r + \Delta B \sin(\Omega t),$$

t tel que ΔB soit très inférieur (1/5 à 1/10) à la largeur de la raie. Le ignal H. F. donné par le spectromètre à R. M. N., est par conséquent nodulé à la fréquence Ω et après détection l'amplitude et la phase du ignal B. F. à la fréquence Ω renseignent sur l'écart de l'induction par apport à sa valeur de consigne en grandeur et en signe ; une détection ynchrone donne alors la tension d'erreur qui est proportionnelle à la aleur de la dérivée de la courbe d'absorption. Plusieurs variantes de e procédé ont été décrites dans les références (2) (3) (4) (11) (39) (40) (53) 54) (57).

Balayage large de la raie. — Dans cette technique l'amplitude ΔB de la nodulation de balayage est bien supérieure à la largeur de la raie. près détection du signal H. F., on obtient alors des impulsions plus u moins décalées de leur position nominale dans le temps, suivant amplitude des fluctuations. Une détection synchrone donne également n signal d'erreur convenable qui doit être seulement adouci par un ltre. On trouvera la description de réalisations de ce genre dans les éférences (24) (33) (36). Dans chacun des deux systèmes, on doit tenir ompte de considérations annexes sur les temps de relaxation des subances utilisées comme échantillon, afin de choisir une vitesse de alayage convenable, et d'obtenir une rapidité suffisante de la régulaon.

Utilisation d'une raie d'émission. — Nous développerons au chapie VIII, page 1553, une nouvelle technique de stabilisation d'une inducon magnétique, basée cette fois sur une raie d'émission stimulée : elle

ne nécessite aucun balayage ni détection synchrone et les temps de relaxation T_1 et T_2 caractéristiques du phénomène d'absorption n'interviennent plus dans la vitesse de régulation en première approximation.

Stabilisation par effet d'induction. — Le signal d'erreur s'obtient par l'intermédiaire d'une bobine lectrice placée perpendiculairement aux lignes de forces de l'induction magnétique B à réguler. On dispose ainsi d'un signal :

$$e_0 = -K . dB/dt.$$

Il n'y a plus alors de tension de référence ni d'organe comparateur. Les divers dispositifs conçus sur ce principe peuvent être distingués par l'absence ou la présence d'un organe intégrateur dans la chaîne d'asservissement.

Systèmes sans intégration. — On peut se passer d'intégrer le signal dans la mesure où le gain de la chaîne directe est assez élevé aux fréquences voisines de zéro pour être encore efficace. C'est le cas du système construit aux U. S. A. par Varian pour son superstabilisateur dont une réalisation originale a été étudiée récemment dans notre laboratoire par Stefant (49).

Un système tout différent, mais beaucoup moins sensible, est basé sur l'emploi d'une bobine tournante ; il permet d'éviter tout intégrateur mais réintroduit la nécessité d'une tension de référence (50).

Systèmes munis d'un intégrateur. — La présence d'une intégration augmente le gain vers les très basses fréquences, améliore la précision la stabilité, et élimine l'influence des perturbations aval. Les variations résiduelles naturelles sont ainsi remplacées par leur moyenne prise sur la durée de l'intégration.

Ces dispositifs ont l'avantage d'agir directement sur les fluctuations effectives de l'induction et de ne pas encombrer l'entrefer qui se trouve ainsi libre pour effectuer les montages mécaniques et électriques d'une expérience.

Ce procédé a été utilisé pour stabiliser un aimant permanent (42), nous nous sommes proposé de le mettre en œuvre sur un électroaimant de laboratoire (14), qui est d'un emploi plus souple et est moins perturbé par les effets de températures.

L'étude et la réalisation de cet appareillage constituent la première partie de cette thèse, tandis qu'une seconde partie est consacrée à la mesure des performances obtenues à l'aide d'un auto-oscillateur de type Maser piloté par l'induction stabilisée. La qualité de la stabilisation obtenue nous a permis d'étudier enfin les intéressantes propriétés de cet oscillateur nucléaire, ce qui était le but initial de mon travail, mais n'a pu être entrepris que lorsqu'une stabilisation suffisante de l'induction a été atteinte.

II. — L'électroaimant et son alimentation.

L'électroaimant. — Nous avons opéré sur un appareil de fabrication ıcienne (1936) mais assez semblable au type Beaudoin actuel n° 683 A : différence essentielle réside dans le circuit magnétique qui, ici, est ssymétrique ce qui augmente les fuites et entraîne un manque d'uni-rmité de l'induction.

Circuit magnétique. — Les pièces polaires d'acier sont cylindriques, de ,5 cm de diamètre. Le trajet dans le fer s'effectue dans une carcasse assive autour d'une ligne de force moyenne de 230 cm. L'entrefer ait primitivement réglé à 5,3 cm ; par la suite les pièces polaires ont é soigneusement polies afin de tenter de réduire au maximum l'inho-ogénie spatiale de l'induction dans l'entrefer, et les anneaux de Rose istant qui étaient endommagés ont été supprimés. Dans le montage finitif l'entrefer a été réglé à 4,7 cm, ce qui diminue les ampères-tours magnétisation ainsi que le champ de fuite et améliore encore la carte champ. Nous avons pu encore améliorer l'homogénie en décalant ogressivement une pièce polaire par rapport à l'autre. Cette opération est révélée indispensable comme on a pu le voir en suivant l'évolution la largeur d'une raie de R. M. N., un angle de 10° à 15° seulement onnant la meilleure homogénie, soit environ 75 mG/cm au centre de ntrefer.

Les enroulements magnétisants. — Ils sont constitués par deux jeux de bines en série, placés de part et d'autre de l'entrefer. Ils présentent ıe résistance de 4,35 Ω, et une self de 44 mH à 50 Hz. Le refroidis-ment s'effectue par une circulation d'eau.

La caractéristique magnétique induction-courant B(I), est linéaire : 4 G/A et tout comme la caractéristique du gradient dB/dr suivant un yon, elle a été relevée à l'aide une bobine tournante réalisée laboratoire par A. Septier (25). constate qu'au voisinage de 00 G le fer n'est pas saturé, ce i sera très important pour la ite.

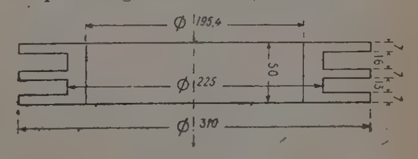


Fig. 1. — Enroulements auxiliaires, détails d'une bobine en plexiglas à double gorge.

Les enroulements auxiliaires. — sont au nombre de deux, partis chacun en deux demi-roulements en série disposés symétriquement par rapport à l'entrefer r les pièces polaires. Ils sont bobinés sur des carcasses en plexiglas afin se préserver au maximum des courants de Foucault (fig. 1).

ENROULEMENT DE COMPENSATION. — Il est constitué de 17 000 spir d'un fil de cuivre émaillé de 22/100 de diamètre, le rayon moyen e approximativement de 13 cm et la résistance ohmique $R_2 = 6\,400$ Ω Le fait de séparer l'enroulement en deux diminue d'autant la capaci répartie. La capacité parasite totale est de 370 pF et la self en contin déterminée par une mesure de flux est $L_2 = 346$ H. Sa caractérist que $b(i)$ a également été déterminée à la bobine tournante ; elle e linéaire de pente 4,2 G/mA.

ENROULEMENT DE DÉTECTION. — Les deux demi-enroulements compo tent au total 5 800 spires d'un fil de cuivre émaillé de 38/100 de diamètr le rayon moyen est de 13,5 cm, la résistance ohmique est $R_1 = 750$ Ω la capacité parasite totale de 185 pF. L'enroulement présente un self $L_1 = 43{,}5$ H en continu déterminée au fluxmètre par une techniqu analogue. Ils seront utilisés comme organe dérivateur du champ ; il délivrent le signal d'erreur du système d'asservissement.

La génératrice d'alimentation. — Le courant magnétisant est fourn par une génératrice à courant continu (120 V-180 A) à excitation ind pendante par génératrice pilote. Elle est entraînée à 1 500 tr/mn par u moteur asynchrone synchronisé. La génératrice n'est pas régulée et s tension en valeur relative est stable à 10^{-2} près. La constante de temp induit-inducteur est de 0,53 sec et le courant est sommairement filt par une self (24 mH) et des capacités (1 000 μF) branchées en π. Ma après ce filtrage, il présente encore des ondulations résiduelles périod ques dues surtout aux harmoniques de dentures et à la commutatio par le collecteur, et d'autre part, des fluctuations aléatoires. La self d l'électroaimant quoique importante ne suffit pas pour s'opposer à la ci culation des courants alternatifs à la précision requise ici. Nous retro vons dans l'entrefer des champs ondulés parasites dont l'intensité res notable même lorsque leur fréquence dépasse 100 Hz. Lorsque dynamo n'alimente pas exclusivement l'électroaimant, il subsiste aus des variations intempestives de l'induction dont l'amplitude à 7 000 peut atteindre facilement ± 40 G et il est apparu nécessaire dès l premiers stades des travaux sur le dispositif d'asservissement, d'utilis une autre source de courant continu plus stable.

Alimentation stabilisée à transistors. — Nous avons alors utilis l'alimentation à redresseur que Sauzade (43) venait de mettre au poin Un pont triphasé double alternance réalisé par des diodes au siliciu Silec 2 015 est connecté sur le secteur stabilisé à 10^{-3} par l'intermédiai d'un autotransformateur. On obtient ainsi un courant redressé ondu à 300 Hz que l'on filtre sommairement par self et capacité.

Une régulation série du courant à l'aide de transistors de puissan Delco 2 N 274 est combinée avec une régulation en tension. On pe

nsi obtenir un courant continu de valeur quelconque entre o et 16 A vec une stabilité à long terme inférieure à 10^{-4}. A pleine charge, V, 16 A lorsque l'électroaimant travaille au voisinage de 7 000 G, ondulation résiduelle est de l'ordre de 13 mV. C'est cette source qui ous a servi dans nos expériences.

III. — Asservissement de l'induction magnétique créée par l'électroaimant.

Principe du dispositif d'asservissement. — On utilise le phénoène d'induction. Une bobine courte circulaire B_1 de N_1 spires de urface S_1 est disposée perpendiculairement a la ligne d'induction oyenne dans le fer. On montre que le flux Φ_1 que capte cette bobine st donné par (46) :

$$\Phi_1 = \int\int_{S_1} N_1 B_z \left[1 + \frac{1}{B_z}\left(l_x^2 \frac{d^2B_z}{dx^2} + l_y^2 \frac{d^2B_z}{dy^2} + l_z^2 \frac{d^2B_z}{dz^2} \right) \right] ds$$

ù l_x, l_y, l_z sont proportionnelles aux dimensions de la bobine dans les irections Ox, Oy, Oz, et B_z est la valeur de l'induction au centre de élément ds.

Dans le cas présent cette bobine est disposée sur l'une des pièces olaires de l'électroaimant et la symétrie de révolution entraîne $l_x = l_y$ t $\frac{d^2B_z}{dx^2} = \frac{d^2B_z}{dy^2}$. Comme l'induction peut être supposée à répartition paraolique dans une section droite on a : $\frac{d^2B_z}{dx^2} = \frac{d^2B_z}{dy^2} = C^{te}$.

La bobine de flux étant très courte, on peut effectivement supposer u'il n'y a pas de fuites entre les flasques et par suite $\frac{d^2B_z}{dz^2} = 0$. Le flux oupé est donc :

$$\Phi_1 = N_1 S_{11} \overline{B_z}$$

u quatrième ordre, S_{11} étant la surface équivalente de la bobine et $\overline{B_z}$ la aleur moyenne de l'induction dans la section droite.

Si l'induction fluctue dans le temps, il apparaît aux bornes de la obine en circuit ouvert une force électromotrice d'induction :

$$e_0 = -\frac{d\Phi_1}{dt} = -N_1 S_{11} \overline{\frac{dB_z}{dt}}.$$

A la traversée de l'entrefer la composante normale de l'induction se onserve si bien que nous disposons toujours d'un signal proportionnel

à la dérivée par rapport au temps d'une certaine induction moyenne dans l'entrefer.

Principe. — Dans le but de maintenir dans l'entrefer l'induction B aussi près que possible de son niveau de consigne désiré B_0, on dispose de façon analogue sur l'autre pièce polaire une bobine de correction B dont le rôle est de créer une induction $b_2(t)$ s'opposant à la fluctuation incidente $b_0(t)$. L'excitation de cette bobine de réaction doit être commandée par un courant proportionnel à l'intégrale du signal délivré par la bobine de détection, si l'on désire *a priori* un taux de contre-réaction (c'est-à-dire une correction), sensiblement indépendant de la fréquence des fluctuations.

Les différents organes de la chaîne d'asservissement. — Comme dans tout servomécanisme, on retrouve ici un indicateur d'erreur

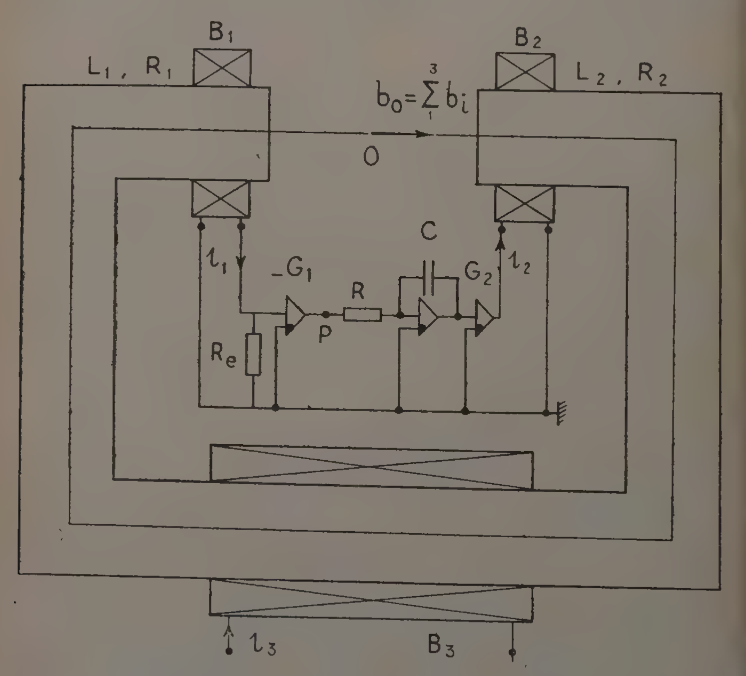


Fig. 2. — Schéma d'ensemble du dispositif d'asservissement de l'induction.

un préamplificateur à faible bruit G_1, un amplificateur opérationnel élaborant une intégration, et enfin un amplificateur de puissance G_2 qui commande le retour. Le schéma d'ensemble est représenté figure 2.

Bobine lectrice B_1. — Elle est réalisée par l'enroulement auxiliaire écrit p. 1506 au chapitre II. La surface effective est de 326 m², la valeur e la self mesurée en continu est 43,5 H en bonne concordance avec la aleur théorique $L_1 = N_1^2/\mathcal{R}$ qui vaut ici 51 H,

$$\mathcal{R} = \left(\frac{l}{\mu_0 S_{11}} + \frac{L}{\mu_r}\right)$$

tant la réluctance du circuit magnétique.

La bobine de résistance R_1 ne fonctionne pas en circuit ouvert, mais st chargée par l'impédance d'entrée R_e du préamplificateur, et si l'on ent compte de la capacité répartie γ_1 de la bobine, la tension trans-ise sera :

$$e = \frac{K_1}{1 + pT_1} e_0, \quad \text{avec} \quad K_1 = \frac{R_e}{R_1 + R_e}, \quad T_1 = \frac{R_1 R_e}{R_1 + R_e} \gamma_1.$$

Le préamplificateur. — Il fournira une information d'autant meilleure ue son niveau de bruit dans la bande passante désirée sera plus faible. ous avons successivement utilisé un préamplificateur PMC 12 de la ompagnie des Compteurs dont le niveau de bruit et la dérive résiduelle amenés à l'entrée pour un gain de 2 500 étaient de 50 µV avec une npédance d'entrée de 20 kΩ. Cet ensemble trop bruyant et d'un fonc-onnement délicat a été par la suite remplacé par un préamplificateur intel III BFO qui avec 100 kΩ d'impédance d'entrée a une tension de ruit de 3 µV dans la bande 0-3 Hz, qui s'élève jusqu'à 5 µV si l'on rolonge la bande jusqu'à 750 Hz. Cette amélioration est ici d'un gros vantage comme le montrera par la suite l'étude des perturbations arce que la sortie du préamplificateur est connectée à un intégrateur. 'autre part l'amplificateur Kintel présente une très faible impédance 'entrée de l'ordre de l'ohm, tandis qu'avec le préamplificateur CDC n ne dispose que d'une sortie haute impédance, ce qui est ici ênant.

Intégrateur. — Nous avons réalisé cette intégration dans le temps, au oyen d'un amplificateur à vibreur de type 3 ATC 2 de la Société 'Electronique et d'Automatisme. Le gain de cet appareil est très élevé t négatif $G_0 = 104$ dB pour $f < 1$ Hz. De manière classique on introduit ne réaction capacitive par le condensateur C au polystyrène dont la ésistance d'isolement R_f est élevée (au moins 10^7 MΩ/µF). L'ensemble st représenté figure 3. Nous remarquons que le point N constitue dans e montage une terre virtuelle en raison de la forte contre-réaction. Cette emarque est intéressante car ainsi l'impédance d'entrée de l'intégrateur

est pratiquement l'impédance Z_e. L'équation de Kirchhoff appliquée a nœud N donne :

$$\frac{1}{Z_e}\left(e-\frac{E}{G}\right)+\left(\frac{1}{Z_r}+\frac{1}{Z_f}\right)\left(E-\frac{E}{G}\right)=E/GZ_0 \qquad (1)$$

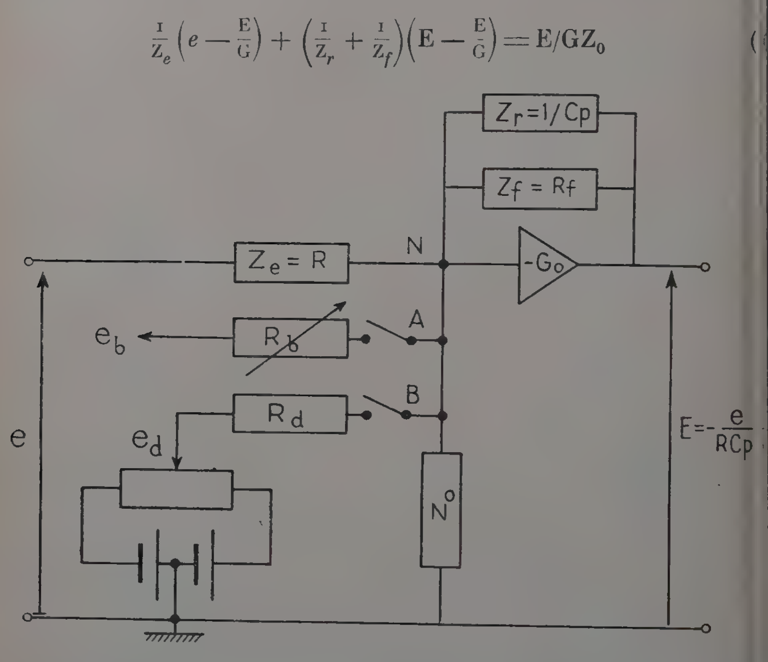


Fig. 3. — Schéma de l'intégrateur et des dispositifs annexes utilisés pour balayage en induction et la compensation manuelle de la dérive résiduelle.

Ici : $Z_r = 1/Cp$; $Z_e = R$; $Z_f = R_f$; $G = G_0/1 + pT_0$

avec : $G_0 = 10^5$; $T_0 = 3.10^{-3}$; $RC = T = 0{,}138$; $\frac{1}{Z_0} \simeq 0$

et cette équation se traduit par la relation :

$$E = -\frac{e_0}{RCp}\cdot\frac{1}{1-\frac{1}{G}\left[1+\frac{1}{R_fCp}(1-G)+\frac{1}{RCp}+\frac{1}{Z_0Cp}\right]} \qquad (2)$$

ce qui correspond bien à une intégration dans la mesure où le terme perturbateur est négligeable. On lui imposera d'être inférieur en module à 10^{-n}, n étant donné à l'avance et fixant la précision de l'intégration :

$$\left|\frac{1}{G}\left[1+\frac{1-G}{R_fCp}+\frac{1}{RCp}+\frac{1}{Z_0Cp}\right]\right| < 10^{-n}$$

qui se réduit en général à :

$$\left|\frac{1 + RCp + R/Z_0}{RCpG}\right| < 10^{-n} \quad \text{car} \quad \frac{1 - G}{R_f C} \ll \frac{1}{CZ_0}$$

régime sinusoïdal cette dernière relation s'écrit :

$$\left|\frac{1 + R/Z_0 + jRC\omega}{jRCG(j\omega)}\right| < 10^{-n}.$$

Etude du terme perturbateur. — Dans le domaine des très basses équences $G(j\omega) \simeq G_0$ et tant que $RC\omega \ll 1$ on a :

$$\left|\frac{1 + R/Z_0}{RC\omega G_0}\right| < 10^{-n}$$

qui est vrai pour $$\omega \geqslant \left(\frac{1 + R/Z_0}{RCG_0}\right) . 10^n = \omega_c \quad (3)$$

pulsation de coupure vers les très basses fréquences dont nous rrons l'importance par la suite page 1520 de ce chapitre et qui sera ici l'ordre de : 0,1 rad/sec pour $n = 3$.

Vers les hautes fréquences $RC\omega \gg 1$ le terme perturbateur est pratiement $1/G = (1 + pT_0)/G_0$ de sorte que la fonction de transfert de ntégrateur s'écrit :

$$E = \frac{-e}{RCp} \cdot \frac{1}{1 - \dfrac{1 + pT_0}{G_0}} \simeq \frac{-e}{RCp} \cdot \frac{1}{1 + T_i p} \quad \text{avec} \quad T_i = \frac{T_0}{-G_0}$$

pression que nous utiliserons par la suite pour suivre l'évolution de phase.

Bobine de correction B_2. — Elle est constituée par l'enroulement xiliaire déjà décrit page 1506 et alimentée par l'amplificateur de puisnce G_2. L'ensemble délivre en continu $\pm$ 67 G pour $\pm$ 3 V à l'entrée l'amplificateur G_2. Cet amplificateur a une impédance d'entrée de 1 MΩ une résistance de sortie R_s de 300 Ω qui est shuntée par la capacité partie γ_2 de B_2, de sorte que la tension appliquée à la bobine B_2 est :

$$E = E_s/1 + pT_2, \qquad T_2 = R_s\gamma_2.$$

La fonction de transfert de cet organe est plus complexe, car il cule dans la bobine des courants de fréquences élevées qui donnent issance à des pertes supplémentaires très variables suivant la fréence. Dans ces conditions la résistance et la self apparente de la bine de correction varient comme on peut le constater dans le tableau I. il est nécessaire de rechercher expérimentalement la fonction de nsfert du système complet en boucle ouverte.

TABLEAU I

Etude expérimentale des variations des caractéristiques des enroulements auxiliaires B_1 *et* B_2 *en fonction de la fréquenc*

f_{Hz}	L_{1H}	$R_{1\Omega}$	L_{2H}	$R_{2\Omega}$	$\tau_1 . 10^5$	$\tau_2 . 10^4$	M	$k^2 = \frac{M^2}{L_1L}$
0	43,5	750	346	6 400	43,5	500	123	# 1
0,025							116	
0,05							100	
0,25							68	
3							27,8	
10	7,82	948	57,3	7 500	7,8	76	18,8	0,78
20	7,52	1 010	49,75	9 730		51		0,67
30	7,67	1 142	45,75	10 900		42	14,7	0,62
50	7,44	1 230	43,5	12 460		35	13,3	0,54
100	7,53	1 770	42	15 770	7,4	27	12,1	0,47
200	7,23	2 500	41,5	23 500		18	11,75	0,42
300	6,92	3 250	40,7	32 400		12	10,7	0,4
500	7,12	5 050	39,93	102 500	6,8	3,9	10	0,37

Fonction de transfert du système en boucle ouverte. — Dans calcul nous ne nous intéressons qu'aux faibles variations b_0 de l'indu tion B_0 au centre O de l'entrefer et nous pouvons donc supposer phénomènes linéaires.

L'induction b_0 est la superposition des inductions variables de faibl amplitudes b_1, b_2, b_3, toutes parallèles à Oz et créées en O par les co rants i_1, i_2, i_3, des enroulements B_1, B_2, et de l'enroulement inducte principal B_3, figure 3.

Nous ouvrons la chaîne d'asservissement en P à la sortie du préam plificateur, et nous nous plaçons dans le cas d'un régime sinusoïda La tension E_i appliquée à l'intégrateur a pour pulsation ω, et no mesurons à la sortie du préamplificateur l'amplitude et la phase de tension E_s par rapport à E_i. Dans cette expérience le courant i_3 est n et par suite les flux qui traversent les bobines B_1 et B_2 peuvent s'écrir

$$\Phi_1 = \Phi_{11} + \Phi_{21} = N_1(S_{11}b_1 + S_{21}b_2)$$
$$\Phi_2 = \Phi_{12} + \Phi_{22} = N_2(S_{12}b_2 + S_{22}b_2).$$

S_{11} est la surface « équivalente » de la bobine B_1 traversée par l'i duction créée par le courant i_1 qui la parcourt.

S_{21} est la surface « équivalente » de la bobine B_1 qui est traversée p l'induction créée par le courant i_2 dans la bobine B_2.

On définirait de même S_{22} et S_{12}.

Le théorème d'Ampère permet d'écrire les relations :

$$N_1 i_1 = \frac{b_1}{\mu_0} l_1$$
$$N_2 i_2 = \frac{b_2}{\mu_0} l_2$$

et l_2 sont les longueurs d'entrefer équivalentes au trajet suivi par b_1 b_2.

Comme les enroulements B_1 et B_2 ont une géométrie semblable et nt de plus disposés symétriquement sur le circuit magnétique on a $= l_2 = l$ et l'induction résultante b_0 :

$$b_0 = b_1 + b_2 = \frac{\mu_0}{l}(N_1 i_1 + N_2 i_2)$$

n a également :

$$\Phi_{11} = N_1 S_{11} b_1 = N_1 S_{11} \mu_0 \frac{N_1 i_1}{l} = L_1 i_1$$

où la valeur de la self de la bobine lectrice B_1 :

$$L_1 = \frac{\mu_0 S_{11}}{l} . N_1^2$$

e même

$$\Phi_{12} = N_2 S_{12} b_1 = \frac{\mu_0 S_{12}}{l} N_1 N_2 i_1 = M_{12} i_1.$$

où :

$$M_{12} = \frac{\mu_0 S_{12} N_1 N_2}{l}$$

n définirait de même :

$$L_2 = \frac{\mu_0 S_{22}}{l} N_2^2, \quad \text{et} \quad M_{21} = \mu_0 S_{21} \frac{N_1 N_2}{l}.$$

Il en découle que $S_{12} = S_{21}$; et d'autre part, par construction nous vons réalisé ici $S_{22} = S_{11}$.

Les équations électriques de la chaîne sont :

$$\left\{ \begin{array}{c} (R_1 + Z_e) i_1 = -p\Phi_1 \\ R_2 i_2 + \frac{A'}{p} G_2 E_i = -p\Phi_2 \\ A' = \frac{1}{RC(1 + pT_2)(1 + pT_i)} \\ E_s = -G_1 Z_e i_1 \end{array} \right.$$

ui s'écrit en tenant compte des résultats précédents :

$$\left\{ \begin{array}{c} (R_1 + pL_1 + Z_e) i_1 + pM i_2 = 0 \\ pM i_1 + (R_2 + pL_2) i_2 + \frac{G_2 A'}{p} E_i = 0 \\ E_s = -G_1 Z_e i_1 \end{array} \right.$$

aux fréquences où nous opérons $f < 1\,000$ Hz, Z_e est pratiquement la résistance d'entrée R_e du préamplificateur, car la capacité parasite n'a pas encore d'influence. De même les termes $1 + pT_2$ et $1 + p$… car $T_i = 3.10^{-8}$ et $T_2 = R_2\gamma_2 = 10^{-7}$ sont négligeables.

En résolvant le système précédent nous obtenons alors :

$$G = \frac{E_s}{E_i} = \frac{MK}{1 + p(\tau_1 + \tau_2) + \tau_1\tau_2(1 - k^2)p^2}$$

avec

$$K = \frac{G_1G_2R_e}{RCR_2(R_1 + R_e)}, \qquad k^2 = \frac{M^2}{L_1L_2}$$

$$\tau_1 = \frac{L_1}{R_1 + R_e}, \qquad \tau_2 = \frac{L_2}{R_2}$$

τ_1 et τ_2 sont les constantes de temps des circuits d'entrée et de sortie de l'asservissement.

Dans le résultat précédent nous pouvons négliger le terme $\tau_1\tau_2(1-k^2)$… devant 1, ce qui est évident pour les basses fréquences, et s'explique pour les fréquences supérieures par le fait que τ_2 diminue comme le carré de la fréquence en raison des courants de Foucault qui augmentent considérablement la résistance du circuit de sortie ; en conséquence

$$G = \frac{MK}{1 + p(\tau_1 + \tau_2)}. \qquad (…)$$

Lorsque la fréquence varie, le couplage M varie ainsi que les constantes de temps τ_1 et τ_2 comme on l'a vu dans le tableau I. La détermination expérimentale de G est aisée ; cette fonction de p est assez bien représentée par l'expression mathématique suivante à laquelle on est conduit par une approximation asymptotique classique. On a :

$$G = G_0 \frac{1 + 0{,}08p}{(1 + 0{,}5p)(1 + 0{,}01p)(1 + 0{,}000013p)} \qquad (…)$$

la valeur du gain G_0 en tension dont nous pouvons disposer est … 9 500 environ soit de 80 dB (fig. 4).

Fonction de transfert en boucle fermée. — Dans un servomécanisme à retour unitaire, nous pourrions obtenir la fonction de transfert en boucle fermée $H(p)$ à partir de la fonction de transfert $G(p)$ en boucle ouverte par la relation classique :

$$H(p) = \frac{G}{1 + G}.$$

Ici nous ne pouvons pas appliquer cette relation car, fait remarquable, le système n'est pas à retour unitaire comme nous allons le montrer dans un calcul direct de la fonction de transfert en boucle fermée.

Dans notre dispositif d'asservissement c'est la fonction Ecart/
ntrée qui se calcule le plus commodément, c'est-à-dire le rapport de
fluctuation résiduelle b de l'induction B_0 à la perturbation b_3 qui la

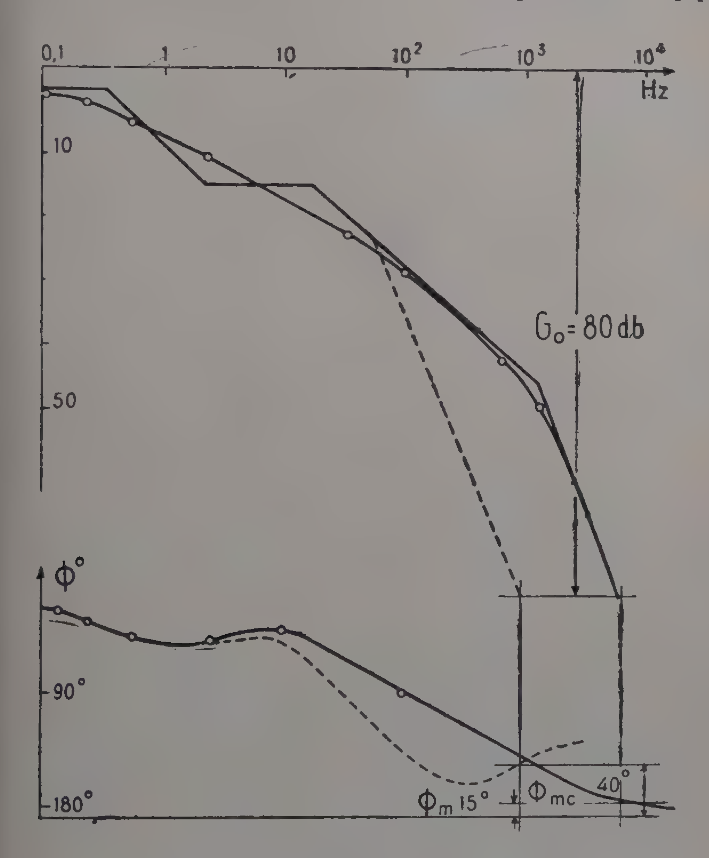


Fig. 4. — Fonctions de transfert en boucle ouverte.

log | G | et son approximation asymptotique.
Courbe de phase déduite de l'approximation asymptotique et points expérimentaux.
En trait tireté, courbes finales après application du réseau correcteur.

ée, cette dernière étant due à l'enroulement inducteur principal B_3.
a par application du théorème d'Ampère :

$$b_3 = \mu_0 \frac{N_3 i_3}{l_3}.$$

En procédant de la même façon qu'en boucle ouverte on écrit :

$$\Phi_1 = \Phi_{11} + \Phi_{21} + \Phi_{31} = N_1(S_{11}b_1 + S_{21}b_2 + S_{31}b_3)$$
$$\Phi_2 = \Phi_{12} + \Phi_{22} + \Phi_{32} = N_2(S_{12}b_1 + S_{22}b_2 + S_{32}b_3)$$

où S_{31} et S_{32} sont les surfaces équivalentes des bobines B_1 et B_2 coupé[es] par les lignes de forces de l'induction b_3 créée par i_3.

Nous définissons également l'induction mutuelle entre l'enrou[le]ment B_1 et l'enroulement B_3 par :

$$\Phi_{31} = N_1 S_{31} b_3 = M_{31} i_3$$

d'où :
$$M_{31} = \mu_0 \frac{N_1 N_3}{l_3} S_{31}$$

on aurait de même
$$M_{32} = \mu_0 \frac{N_2 N_3}{l_3} S_{32}.$$

Les équations du système sont alors :

$$\begin{cases} (R_1 + R_e) i_1 = -p\Phi_1 \\ R_2 i_2 + \dfrac{Ae_0}{p} = -p\Phi_2 \\ e_0 = R_e i_1 \\ A = \dfrac{G_1 G_2 R_e}{(R_1 + R_e)RC} \\ N_1 i_1 + N_2 i_2 + N_3 i_3 = (b_1 + b_2)\dfrac{l}{\mu_e} + \dfrac{b_3 l_3}{\mu_0} \end{cases}$$

système dont la résolution conduit à :

$$b_1 = -b_3 \frac{S_{13}}{S_{11}} \frac{\tau_1 p + \tau_1\tau_2(1 - k^2)p^2}{1 + MK + p(\tau_1 + \tau_2) + \tau_1\tau_2(1 - k^2)p^2}$$
$$b_2 = -b_3 \frac{S_{23}}{S_{22}} \frac{MK + p\tau_2 + \tau_1\tau_2(1 - k^2)p^2}{1 + MK + p(\tau_2 + \tau_1) + \tau_1\tau_2(1 - k^2)p^2}$$

nous avons $S_{31} = S_{32}$ par symétrie, et $S_{11} = S_{22}$ par construction, da[ns] ces conditions :

$$\frac{S_{13}}{S_{11}} = \frac{S_{23}}{S_{22}}.$$

Mais comme le couplage entre les enroulements B_3 et les enrou[le]ments B_1 et B_2 est très fort on peut de plus admettre que :

$$\frac{S_{13}}{S_{11}} = \frac{S_{23}}{S_{22}} = 1.$$

Ce qui finalement conduit à :

$$\frac{b_1 + b_2 + b_3}{b_3} = \frac{b_0}{b_3} = \frac{1 - \tau_1\tau_2(1 - k^2)p^2}{1 + MK + p(\tau_1 + \tau_2) + \tau_1\tau_2(1 - k^2)p^2}.$$

Ce qui en remarquant que $| \tau_1\tau_2(1 - k^2)p^2 | \ll 1$, se réduit à :

$$\frac{b_0}{b_3} = \frac{1}{1 + MK + p(\tau_1 + \tau_2)}.$$

Dans les servomécanismes à retour non unitaire, la fonction Ecart/ trée est reliée à la fonction de transfert G en boucle ouverte par la ation

$$\frac{\varepsilon}{E} = \frac{1}{1 + FG} \tag{7}$$

F est la fonction de transfert de la branche de retour. L'expression (6) ut encore s'écrire :

$$\frac{\varepsilon}{E} = \frac{b_0}{b_3} = \frac{1}{1 + \frac{MK}{1 + p(\tau_1 + \tau_2)}\left\{1 + p(\tau_1 + \tau_2)\left[1 + \frac{1 + p(\tau_1 + \tau_2)}{MK}\right]\right\}}$$

encore en tenant compte de la valeur de G donnée par (4)

$$\frac{\varepsilon}{E} = \frac{b_0}{b_3} = \frac{1}{1 + G\left[1 + p(\tau_1 + \tau_2)\left(1 + \frac{1}{G}\right)\right]}$$

comme le module de G est très grand, cette relation se réduit en finitive à :

$$\frac{b_0}{b_3} = \frac{1}{1 + G[1 + p(\tau_1 + \tau_2)]} \tag{8}$$

pres-ion qui par comparaison avec l'expression (7) montre que le stème n'est pas à retour unitaire, et donne l'expression de la fonction transfert de la branche de retour :

$$F = 1 + p(\tau_1 + \tau_2). \tag{9}$$

Cette analyse montre donc que le servomécanisme possède non seulement une boucle à retour unitaire apparente, mais aussi une boucle de tour interne que l'on ne peut mais ouvrir pour effectuer les esures et dont l'expression t :

$$p(\tau_1 + \tau_2).$$

Ce mécanisme interne équiut à un retour tachymétrique r l'entrée puisqu'il y est décrit r un terme proportionnel à p. tte boucle interne est due au uplage magnétique entre les roulements B_1 et B_2, et nous allons montrer son importance dans tude de la stabilité.

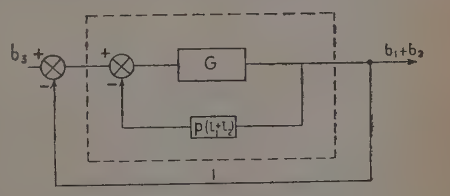


Fig. 5. — Représentation finale de l'asservissement.

Avant d'étudier la stabilité nous conclurons cette étude des fonctions transfert en notant que le schéma d'ensemble du servomécanisme it être représenté comme il est indiqué dans la figure 5.

Etude de la stabilité. Compensation. — Bien que l'application critérium d'Hurwitz ne renseigne pas directement sur le degré stabilité d'un système asservi, nous allons l'appliquer ici pour fa apparaître clairement le rôle de la boucle de retour interne.

Les conditions d'Hurwitz expriment que les racines de :

$$1 + G[1 + p(\tau_1 + \tau_2)] = 0$$

sont toutes à partie réelle négative.

Imaginons que la fonction de transfert G soit de la forme :

$$G = \frac{A}{ap^3 + bp^2 + cp + 1}$$

la condition s'écrit :

$$(c + \tau_1 + \tau_2)b > a(A + 1)$$

alors que s'il n'y avait pas eu de retour interne la condition s'écrirai

$$bc > a(A + 1)$$

Il apparaît aussi que le retour supplémentaire a pour effet d'introdu un amortissement supplémentaire, et qu'il aide à satisfaire à la cond tion de stabilité.

Nous disposons expérimentalement de la fonction $\frac{MK}{1 + p(\tau_1 + \tau_2)}$ et, vertu de la remarque ci-dessus, il résulte que si le servomécanisme q admet cette fonction de transfert est rendu stable, il en sera de mêm du servomécanisme réel plus amorti. L'examen de la fonction de tran fert G déterminée expérimentalement (5), montre que pour le ga statique G_0 dont nous disposons, la marge de sécurité en phase n' que de 15°, ce qui est bien trop peu et le système oscille avec u fréquence d'environ 2700 Hz comme on le constate expérimentalement boucle fermée. La théorie n'est pas assez précise pour qu'on puisse contenter d'une marge de sécurité aussi faible, mais il est heureuseme possible d'améliorer ce premier servomécanisme. Pour cela, nous int calons entre le préamplificateur G_1 et l'intégrateur un réseau correcteu Nous le plaçons à cet endroit car d'une part les impédances d'entrée de sortie des deux appareils voisins sont convenables et d'autre par cet endroit les niveaux sont faibles, ce qui évite ainsi tout problème dissipation de puissance. Ce réseau retarde la phase aux basses fr quences où la marge est surabondante, et au contraire devient dérivate et avance la phase dans la région des fréquences élevées, là où jus ment la marge de phase est insuffisante.

Le réseau employé ici est représenté figure 6 ainsi que ces caractér tiques d'amplitude et de phase. L'expression mathématique de la fon tion de transfert est :

$$C = \frac{(t_1 p + 1)(t_{24} p + 1)}{t_1 t_{24} p^2 + [t_1 + t_{24} + R_4/R_3 . t_{13}]p + 1 + R_4/R_3}$$

avec : $t_1 = R_1 C_1$; $t_{24} = R_4 C_2$; $t_{13} = (R_1 + R_3) C_1$.

L'application de ce réseau conduit à la fonction de transfert globale mpensée répercutée figure 4 où nous voyons que maintenant pour le in G_0 de 80 dB, la marge de phase est de 40° ce qui s'avère très

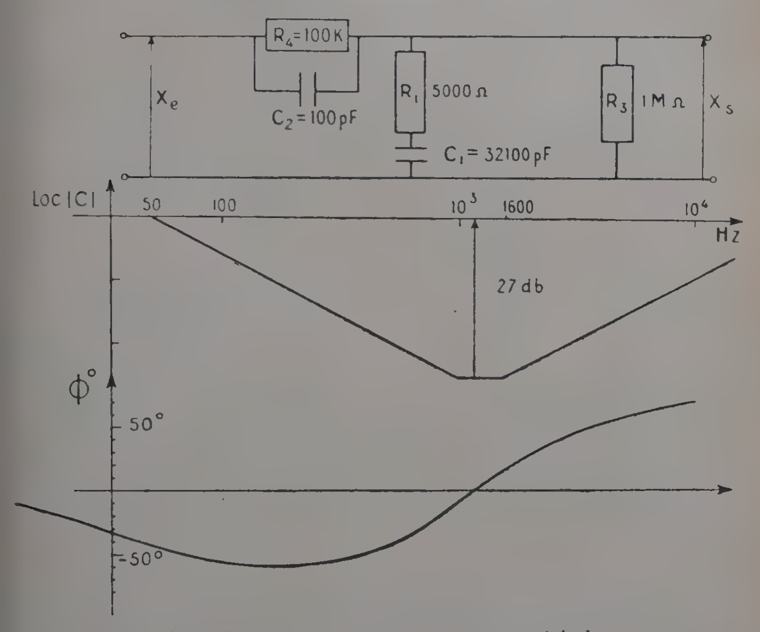


Fig. 6. — Réseau correcteur et ses caractéristiques.
$= R_1C_1 = 1{,}6 . 10^{-4}$, $t_{24} = R_4C_2 = 10^{-4}$, $t_{13} = (R_1 + R_3) . C_1 = 3{,}2 . 10^{-2}$.

tisfaisant en pratique et le système réel est effectivement stable et égule convenablement. Néanmoins pour améliorer l'amortissement de régulation nous avons trouvé qu'il était meilleur de travailler vec 77 dB seulement. Nous avons ainsi gagné 12 dB au total, pour la ême marge de phase sans réseau correcteur.

Effet d'une perturbation. Limite théorique de la régulation. — La aîne du servomécanisme comporte un intégrateur : on a intérêt à disoser cet élément le plus près possible de l'entrée du signal d'erreur. En ffet imaginons qu'une perturbation d'intensité constante s'introduise l'entrée de l'intégrateur, celle-ci s'ajoute alors au signal et à la sortie en ne distingue le signal utile du signal parasite. L'intégration de ette tension se traduit à la sortie par un écart permanent dont l'amplide augmente avec le temps. Cependant l'intégrateur dont nous isposions avait un niveau de bruit très supérieur à celui du préamplifiateur et c'est pourquoi nous l'avons disposé juste derrière celui-ci.

Choix du préamplificateur. — Nous désirions maintenir *a priori* un stabilité de 10^{-7} en valeur relative ce qui équivaut pour une inductio de 7 000 G, à maintenir la fluctuation résiduelle de l'induction inférieu à 0,7 mG. L'électroaimant étant destiné à des expériences de résonan magnétique nucléaire nous avons pensé qu'il fallait obtenir cette stabili sur des périodes de 60 secondes ce qui correspond si l'on veut à u fonctionnement convenable dans les expériences courantes, sur de échantillons dont le temps de relaxation serait de 15 secondes avec u coefficient de sécurité de 4. La surface effective de la bobine éta de 326 m², une variation de 0,7 mG en 60 secondes correspond à u signal :

$$e_{\mu V} = \frac{1}{10^8} \frac{d\Phi}{dt} \cdot 10^6 = 3{,}8 \mu V.$$

Cette limite est très basse ; c'est pourquoi il a fallu éliminer le préam plificateur C. D. C. trop bruyant et le remplacer par le préamplificate Kintel qui a 3 μV de bruit dans la bande $f < 3$ Hz. Cette modificatio laisse donc espérer qu'on pourra atteindre la stabilité escomptée dan la mesure cependant où l'intégration se fera encore correctement à fréquence de 1/60 Hz soit en pulsation $\omega = 0{,}1$. En reprenant l'expre sion (3) reliant la précision de l'intégration à la grandeur du term perturbateur, on a :

$$10^n = RCG_0\omega_c = 0{,}138 \cdot 10^5 \times 0{,}1 = 1{,}38 \cdot 10^3$$

ce qui assure d'atteindre une valeur de n voisine de trois et par là un intégration précise au millième près.

Choix de la bande passante. — La précision de l'asservissement se d'autant meilleure que le système sera mieux affranchi d'erreur due a régime transitoire. Ce souci mène à régler la bande passante en fonctio du spectre de fréquence des fluctuations à réguler, qui nous l'avons v s'étend jusqu'à 300 Hz. Pour cela nous avons décidé de choisir l paramètres du réseau pour que vers 900 Hz le gain de la boucle so voisin de l'unité et ce choix de la bande passante s'est révélé très sati faisant par la suite (fig. 4), puisqu'on élimine ainsi une grande part du spectre de bruit du préamplificateur G_1.

Qualités du système asservi total. — Pour contrôler les qualit de l'ensemble de l'asservissement ainsi réalisé, il était nécessai d'effectuer une mesure extrêmement précise de l'induction. Nous avon d'abord songé à mettre en œuvre les techniques classiques basées su les phénomènes de résonance, mais l'électroaimant s'y prêtant mal e raison de son inhomogénie spatiale nous avons renoncé à monter un expérience de haute résolution. Cependant plus simplement, nous avon réalisé un spectromètre permettant de pointer le sommet d'une ra

rotonique en balayage rapide. Nous donnons photo 1 la raie ainsi btenue; on note l'apparition du phénomène Gooden-Gabillard (21) qui est le signe d'une bonne régulation d'après les travaux de abillard (21). Cette vérification globale assure que la stabilité est de ordre de 10^{-5} en valeur relative, mais ici ce résultat se révèle insuffi-ant car notre régulateur est beaucoup plus précis, et il serait très ifficile d'observer les petits déplacements de la raie sur l'écran d'un scillographe cathodique; c'est pourquoi nous avons établi pour pousser lus loin la précision des vérifications une nouvelle technique de mesure e l'induction (16) mettant en jeu l'auto-oscillateur du type maser conçu écemment au laboratoire par H. Benoit (5).

Le chapitre VIII est consacré à l'étude de cette nouvelle technique e mesure et à son application sur notre système.

Nous terminerons ce chapitre en donnant les caractéristiques de notre égulateur mesurées par ce procédé et qui dépendent de la nature de la ource primaire de courant utilisée.

Electroaimant alimenté par la source à transistor régulée à 10^{-4} (Sau-ade (43)). — Nous avons obtenu un facteur de stabilisation de 10^{-6} ur des périodes pouvant atteindre 45 minutes ce qui correspond à ieux que 10^{-7} par minute et dépasse nos prévisions. Ces performances orrespondent également à la limite de sensibilité du dispositif de esure.

Electroaimant alimenté par la dynamo non régulée. — La stabilité est de ordre de 10^{-5} sur des périodes de temps de 5 minutes.

Quelle que soit la source continue utilisée, l'induction résiduelle est nviron divisée par mille et si la stabilisation est moindre dans le cas ù l'électroaimant est alimenté par la génératrice, c'est parce que le ervosystème est purement proportionnel donc d'ordre zéro, et par onséquent l'erreur statique subsiste toujours. On pourrait pallier ce éfaut en effectuant une intégration supplémentaire; alors le servo eviendrait d'ordre un et l'erreur statique disparaîtrait en laissant ıbsister seulement une erreur en vitesse dans la réponse. Cette solution résente un inconvénient : la stabilité serait plus délicate à réaliser en aison d'un déphasage supplémentaire de 90° et ne pourrait sans doute re convenablement résolue qu'au détriment de la bande passante.

Utilisation de l'appareillage. — Notre appareil peut très bien être tilisé sur un électroaimant de qualité pour des mesures de haute réso-ıtion en résonance magnétique nucléaire. En effet il est très facile de alayer le champ directeur sans aucun préjudice pour la stabilité.

Balayage. — Nous utilisons le fait qu'une perturbation se produisant ı amont de l'intégrateur entraîne un écart permanent dans la correction.

En effet si nous pouvons introduire une perturbation artificielle l'entrée, nous aurons à la sortie, en plus du signal de correction, u signal proportionnel au temps, et la bobine correctrice B_2 crée alo une induction magnétique variant linéairement dans le temps.

Nous introduisons cette perturbation par l'entrée auxiliaire A su l'intégrateur (fig. 3), en réglant la résistance R_2 nous obtenons d balayages plus ou moins rapides ; un inverseur sur la tension de pertu bation artificielle permet d'inverser le sens du balayage.

Compensation manuelle de la dérive résiduelle. — Nous pouvons sur un seconde entrée auxiliaire B de l'intégrateur et par l'intermédiaire d'un résistance série élevée, introduire une très faible tension continue c compensation ajustable suivant la dérive à compenser ; c'est ainsi qu procède Varian dans son superstabilisateur.

IV. — Le maser à protons.

Principe. — Un système de spins nucléaires $I = 1/2$ séjourna dans une induction magnétique B_0 y prend à l'équilibre thermique u polarisation magnétique macroscopique M_0 par unité de volume. On $M_0 = \chi B_0 = n_0 \mu$, où n_0 est la différence $n^+ - n^-$ des populations d spins occupant les sous-niveaux Zeeman $+ 1/2$ et $- 1/2$ dans lesque les spins sont dirigés parallèlement et antiparallèlement à B_0.

Dans les phénomènes ordinaires de résonance magnétique nucléair un champ radiofréquence h_1 perpendiculaire à B_0 et tournant à la vites angulaire $\omega_0 = \gamma B_0$, induit les transitions $+ 1/2$, $- 1/2$ avec absor tion d'un quantum $h\nu_0$. Imaginons que nous puissions inverser l populations de ces niveaux, nous disposerions alors d'une polarisati macroscopique $- M_0$ puisqu'elle serait antiparallèle à B_0.

N. Blœmbergen et R. V. Pound (9) ont les premiers étudié le co plage d'un système de spins et d'un circuit LC accordé sur la mêm pulsation ω_0. Ces auteurs ont montré qu'un système de spins dont polarisation M_0 est brutalement orientée dans une direction perpen culaire à la polarisation initiale correspondant à l'équilibre thermiqu est un état instable caractérisé par l'émission d'un rayonnement coh rent s'amortissant en un temps $\tau_r = (2\pi\eta\gamma M_0 Q)^{-1}$ dû à la réaction c champ induit sur la polarisation (γ rapport gyromagnétique des pr tons, η coefficient de remplissage).

Dans le cas où la magnétisation serait orientée antiparallèlement l'induction B_0, ces auteurs ont cru montrer que cet état serait toujou instable, l'évolution de $\overrightarrow{M}$ se faisant uniquement suivant le processus

relaxation spin-spin caractérisé par le temps T_1 jusqu'à l'équilibre thermique $+ M_0$. Contrairement aux conclusions des auteurs précités, C. H. Townes (23), puis K. V. Vladimirsky (56), montraient qu'en fait le système pouvait retourner à $+ M_0$ en induisant une force électromotrice dans le circuit oscillant si toutefois la condition $\tau_r < T_2$ est satisfaite. T_2 étant le temps de relaxation transversal compte tenu de l'inhomogénie sur le volume de l'échantillon.

On peut encore écrire cette condition :

$$Q \geqslant Q_l = (2\pi\eta\gamma M_0 T_2)^{-1},$$

Q étant la qualité du circuit résonnant.

Partant de ces considérations, H. Benoit a pu réaliser au laboratoire cette condition sur un liquide en mouvement en champ fort et a obtenu l'émission stimulée pendant quelques secondes dans un circuit à haute surtension, en renversant la polarisation M_0 par un passage adiabatique rapide selon une technique originale (5). Il a aussi montré, en utilisant deux champs, l'un fort, l'autre faible, que l'on pouvait obtenir une émission stimulée continue par le même procédé de renouvellement de la substance active.

Passage adiabatique rapide. — Nous rappellerons rapidement le principe de cette technique et les résultats des calculs de H. Benoit et M. Hénon (5).

Dans une région où règne une induction inhomogène (fig. 7), un courant d'eau polarisée circule à l'intérieur d'une bobine produisant un champ de radiofréquence, d'intensité intense h_r, de pulsation $\omega_1 = \gamma B_1$, B_1 étant la valeur de l'induction statique à l'intérieur, par exemple au centre de la bobine, afin que la résonance des spins puisse s'y produire sous l'excitation (h_r, ω_1). Au cours du temps, les spins d'un élément de volume du courant d'eau voient l'induction B statique apparaître comme rapidement variable ; elle passe par la valeur B_1 accordée sur ω_1/γ et si le champ h_r est assez intense, nous sommes dans les conditions du passage adiabatique de Bloch (8), étudié en détails par Powles (11) et Benoit (5).

Ces auteurs montrent, au moyen des équations de Bloch, que le moment magnétique est retourné par rapport à l'induction B_1 quand cette action est bien réglée. Autrement dit, et plus précisément, le facteur de retournement $F = - M_f/M_i$ rapport des polarisations finale et initiale ne dépend que du paramètre sans dimensions :

$$a = \gamma h_r^2/(dB/dt)$$

et est pratiquement voisin de l'unité si $a \geqslant 3$ (fig. 12).

Fig. 7. — *a)* Représentation dans le trièdre tournant du champ efficace que voient les spins nucléaires lors du passage adiabatique rapide.
b) Disposition des sondes sur l'écoulement liquide.
c) Carte du gradient de l'induction le long de l'écoulement liquide.

Fonctionnement en auto-oscillateur. — Equations du couplage spin circuit. — Le circuit de la bobine du maser peut être représenté par l

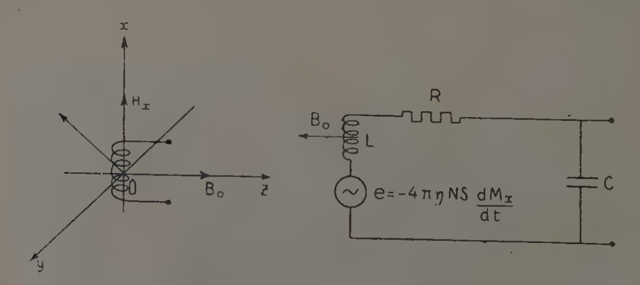


Fig. 8. — Disposition et circuit de la bobine du maser.

schéma de la figure 8 où le générateur en série représente la f. e. m. e induite par l'aimantation nucléaire :

$$e = -\eta NS \frac{d(4\pi M_x)}{dt}.$$

et de façon classique nous pouvons écrire :

$$Ri + L\frac{di}{dt} + \frac{1}{C}\int i dt + (-e) = 0$$

la bobine du maser de longueur l, de section S est parcourue par le courant i et est le siège d'un champ rectiligne H_x tel que :

$$H_x = \frac{2\pi Ni}{10l}\overline{(\cos\varphi_1 + \cos\varphi_2)} = KNi/l.$$

Si l'on remarque que la bobine du maser a pour self :

$$L = KN^2\frac{\mu_0 S}{l}$$

l'équation précédente peut s'écrire après dérivation :

$$\frac{L}{R}\frac{d^2H_x}{dt^2} + \frac{dH_x}{dt} + \frac{1}{RC}H_x + 4\pi\eta\frac{L}{R}\frac{d^2M_x}{dt^2} = 0.$$

Les spins nucléaires tournent à la vitesse angulaire $\omega_0 = \gamma B_0$, le circuit électrique est accordé sur la pulsation ω_c voisine de ω_0 et l'on peut écrire $\omega_c = \omega_0(1 + \beta)$ et $(LC\omega_c^2 = 1)$; la surtension Q du circuit est constante au voisinage de ω_c et, par suite, nous avons les relations :

$$\frac{L\omega_0}{R} = Q, \qquad \frac{\omega_0}{RC} = \frac{Q}{LC} = Q\omega_0^2(1 + \beta)^2.$$

En tenant compte de ces relations, l'équation du couplage spin-circuit peut s'écrire en définitive après avoir multiplié par ω_0 :

$$Q\frac{d^2H_x}{dt^2} + \omega_0\frac{dH_x}{dt} + Q\omega_0^2(1 + \beta)^2 + 4\pi\eta Q\frac{d^2M_x}{dt^2} = 0.$$

Equations du système complet. — A l'équation de couplage ci-dessus nous adjoignons les équations classiques de Bloch (8) en tenant compte de la relaxation spin-spin et spin-réseau :

$$\begin{cases} \dfrac{dM_x}{dt} + \dfrac{M_x}{T_2} - \omega_0 M_y = 0 \\ \omega_0 M_x + \dfrac{dM_y}{dt} + \dfrac{M_y}{T_2} - \gamma H_x M_z = 0 \\ \gamma H_x M_y + \dfrac{dM_z}{dt} + \dfrac{M_z}{T_1} = -\dfrac{M_0}{T_1}, \end{cases}$$

système dont la solution évidente est $M_x = M_y = H_x = 0$ et :

$$M_z = M_0 + (M_{z_0} - M_0)\exp(-t/T_1)$$

solution de Blœmbergen et Pound, qui en fait n'est pas la seule comme le montre une étude du régime libre, car il y a apparition de composantes transversales instables.

Régime libre. — Nous allons étudier la stabilité de ce système pour de petites variations m_x, m_y, m_z, h_x de M_x, M_y, M_z, H_x.

En nous bornant à n'écrire que les termes du premier ordre le système précédent s'écrit :

$$\left\{\begin{array}{l} \left(p + \frac{1}{T_2}\right) m_x - \omega_0 m_y = 0 \\ \omega_0 m_x + \left(p + \frac{1}{T_2}\right) m_y - \gamma M_0 h_x = 0 \\ 4\pi\eta Q p^2 m_x + [Qp^2 + \omega_0 p + \omega_0^2(1 + \beta)^2] h_x = 0 \\ \left(p + \frac{1}{T_1}\right) m_z = 0 \end{array}\right.$$

et l'équation caractéristique s'obtient en annulant le déterminant de ce système linéaire. On a ainsi :

$$F(p) = \left(p + \frac{1}{T_1}\right)(a_4 p^4 + a_3 p^3 + a_2 p^2 + a_1 p + a_0)$$

avec les valeurs des paramètres :

$$\begin{aligned} a_4 &= Q \\ a_3 &= \omega_0 + 2Q/T_2 \\ a_2 &= 4\pi\eta\gamma Q M_0 \omega_0 + \omega_0^2 Q + \frac{Q}{T_2^2} + Q\omega_0^2(1 + \beta)^2 + 2\omega_0/T_2 \\ a_1 &= \frac{2Q}{T_2^2}\,\omega_0^2(1 + \beta)^2 + \omega_0^3 + \omega_0^2/T_2^2 \\ a_0 &= \omega_0^2(1 + \beta)^2\left(\frac{1}{T_2^2} + \omega_0^2\right). \end{aligned}$$

Il y aura oscillation sinsuoïdale si $p = j\omega$ est racine de l'équation $F(p) = 0$, c'est-à-dire si simultanément nous avons :

$$\begin{aligned} a_4\omega^4 - a_2\omega^2 + a_0 &= 0 \\ -a_3\omega^2 + a_1 &= 0 \end{aligned}$$

en écrivant qu'il y a une racine commune en ω^2 nous obtiendrons la condition d'accrochage :

$$a_2 \leqslant \frac{a_4 a_1}{a_3} + \frac{a_0 a_3}{a_1}$$

qui, tout calcul fait et sans aucune simplification, s'écrit :

$$2\pi\eta\gamma Q M_0 T_2 + 1 \leqslant -\left[\frac{QQ_n}{Q + Q_n}[(1 + \beta)^2 - 1]\right]^2 \frac{1}{1 + \frac{Q}{Q + Q_n}[(1 + \beta)^2 - 1]} \quad (14)$$

ù $Q_n = \omega_0 T_2/2$ est le coefficient de surtension nucléaire de la raie, T_2 étant défini par $\gamma\Delta BT_2 = 1$, ΔB demi-largeur à mi-hauteur de la aie.

Condition-limite d'accrochage. — Dans le cas simple de l'accord xact du circuit sur la fréquence de résonance magnétique, c'est-à-dire i $\beta = 0$, la relation (14) s'écrit :

$$2\pi\eta\gamma QM_0T_2 + 1 \leqslant 0$$

ondition réalisable seulement si M_0 est négatif et alors nous retrouvons a relation :

$$Q \geqslant Q_l = \frac{1}{2\pi\eta\gamma\,|\,M_0\,|\,T_2}. \tag{15}$$

Plage d'accrochage. — On désigne sous ce vocable le désaccord aximum, c'est-à-dire en variables réduites la valeur maxima β_m de β ntraînant la cessation des oscillations. La relation (14) s'écrit encore ompte tenu de (15) :

$$\beta - \frac{Q + Q_n}{2QQ_n}\sqrt{\frac{Q}{Q_l} - 1} \leqslant 0$$

'où l'on tire à l'égalité :

$$\beta_m = \left(\frac{\omega_c - \omega_0}{\omega_0}\right)_{max} = \frac{Q + Q_n}{2QQ_n}\sqrt{\frac{Q}{Q_l} - 1}. \tag{16}$$

Fréquence de l'émission. — Nous avons établi plus haut que $\omega^2 = a_1/a_3$, ce qui s'écrit :

$$\omega^2 = \frac{\omega_0^2}{Q + Q_n}[Q_n + Q(1 + \beta)^2]$$

t en remarquant que $\omega + \omega_0 \simeq 2\omega_0$ nous avons finalement en revenant ux fréquences et au premier ordre :

$$f = \frac{f_0Q_n + f_cQ}{Q_n + Q} \tag{17}$$

réquence d'autant plus voisine de f_0 que l'expression $Q/(Q + Q_n) \ll 1$.

La relation (17) nous offre le principe d'une méthode de précision our la mesure d'une induction qui se trouve ainsi ramenée à celle 'une fréquence.

Nous venons ainsi d'établir les principales lois du fonctionnement du aser, lois qui avaient été établies par des voies différentes par . Benoit (6) et I. Solomon (47).

V. — Réalisation du maser en champ fort (15).

Induction magnétique. — Pour obtenir un fonctionnement stab[le] du maser, il faut que les fluctuations de l'induction magnétique pilot[e] soient bien inférieures à la largeur de la plage d'accrochage du mase[r]. Dans les premières expériences, H. Benoit estimait la plage d'accro[-] chage à 3 kHz soit pour la fréquence de 30 MHz, 10^{-4} en valeur relativ[e] comme nos premières mesures de la stabilité de l'induction asservie pa[r] notre système donnaient 10^{-5} (14) le fonctionnement s'avérait possibl[e].

Polarisation du liquide et passage adiabatique rapide. — Circula-tion d'eau. — L'eau de la ville est reçue dans un bac stabilisateur d'o[ù] elle s'écoule par gravité vers l'entrefer de l'électroaimant où elle séjourn[e] au moins 1,2 sec dans un tube de caoutchouc de 20 mm² de section [et] long de 1,20 m enroulé en spirale, ce qui permet d'atteindre la polarisa[-] tion d'équilibre, le T_1 de cette eau étant de l'ordre de 0,9 sec. La sectio[n] de la canalisation se rétrécit brusquement à 5,3 mm², la vitesse aug[-] mente et l'eau pénètre dans la bobine de retournement.

Amplificateur de puissance pour le retournement par passage rapide. — L[a] bobine de retournement est une bobine de 22 mm de long comportan[t] 20 spires de 5 mm de diamètre, elle constitue la self du circuit accord[é] qui charge une lampe de puissance PE 06/40 que l'on commande pa[r] un générateur H. F. La stabilité de la fréquence de ce générateur n'e[st] pas critique car la bobine est située dans une zone où le gradient d'in[-] duction est notable et si la fréquence varie, la petite zone où s'effectue l[e]

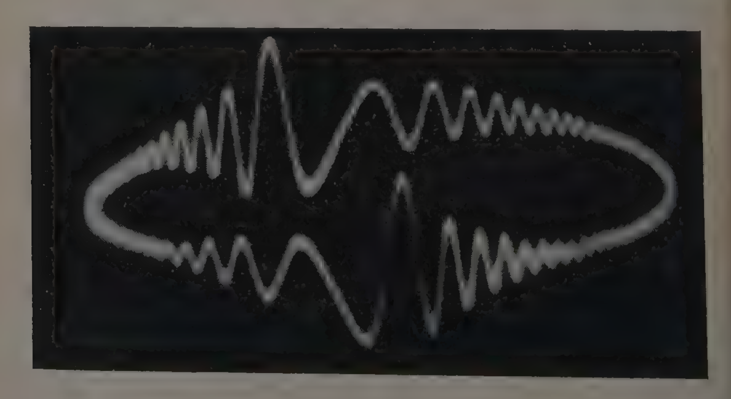


Photo 1. — Raie d'absorption des protons de l'eau de ville à 29,6 MH[z]. Vitesse de balayage 80 Hz. On notera l'apparition du régime de mémoi[re] de phase (Spectromètre à transistor).

sonance se déplace à l'intérieur sans aucun préjudice pour le passage iabatique rapide.

Passage adiabatique rapide. — Page 1523, chapitre IV, il a été rappelé que retournement serait complet sous la condition :

$$a = \gamma h_r^2/(dB/dt) \geqslant 3$$

nous désignons par v la vitesse d'écoulement du liquide, les spins ient l'induction continue varier suivant la loi $v\frac{dB}{dr}$; la relation précénte s'écrit alors :

$$a = \gamma h_r^2/v\frac{dB}{dr} \geqslant 3 \qquad (18)$$

sera d'autant mieux réalisée que dB/dr sera plus faible et h_r sera us intense. En rapprochant la bobine de retournement de la bobine émission où le champ est le plus homogène, nous réduisons dB/dr ais augmentons le couplage entre ces deux bobines. La bobine émission travaille à des niveaux bien inférieurs au mW et la bobine retournement à un niveau voisin de 3 W, le danger d'interaction recte est sérieux mais nous sommes parvenus à découpler complèteent les deux bobines par un blindage soigné (photo 3). Nous avons nsi pu réduire l'écart entre les fréquences d'émission et de retourneent à 300 kHz, distance correspondant à l'espacement minimum des îtiers des deux sondes ; au centre de la bobine de retournement la leur du gradient de l'induction est alors de 150 G/cm.

Le champ radiofréquence h_r tournant peut atteindre 2,7 G. La esse v de l'écoulement doit permettre à la polarisation qui vient d'être ournée de se déplacer d'une distance l jusqu'à la bobine d'émission, ns que la relaxation intervienne. En désignant par τ_p le temps de rcours, on doit avoir :

$$\tau_p = \frac{l}{v} \ll T_1.$$

us opérons en général avec $l = 5$ cm, $v = 100$ cm/sec, soit $\tau_p = 0{,}05$ sec, nps relativement court devant T_1 qui est de l'ordre de 0.9 sec. Avec ces eurs, $a = 13$ ce qui assure un retournement complet des spins, qui ent une induction variant à 15 000 G/sec et passant par la valeur respondant à la résonance. Nous mesurons le facteur de retourneent en observant l'amplitude du signal d'absorption de résonance gnétique nucléaire, dans un spectromètre autodyne auxiliaire.

Spectromètre autodyne. — Il a été réalisé pour fonctionner au voisige de 30 MHz et comporte un dispositif pour moduler la fréquence l'oscillation afin d'observer commodément les raies de résonance en ssant l'induction fixe.

Partie oscillatrice. — Le schéma de l'ensemble est représenté figure Il s'agit d'un montage autodyne à circuit résonnant parallèle, dérivé d montages de Wang (58), Hopkins (32), Seiler (44). Le potentiomètre règle la réaction et le niveau d'oscillation tandis que P_2 permet de régl

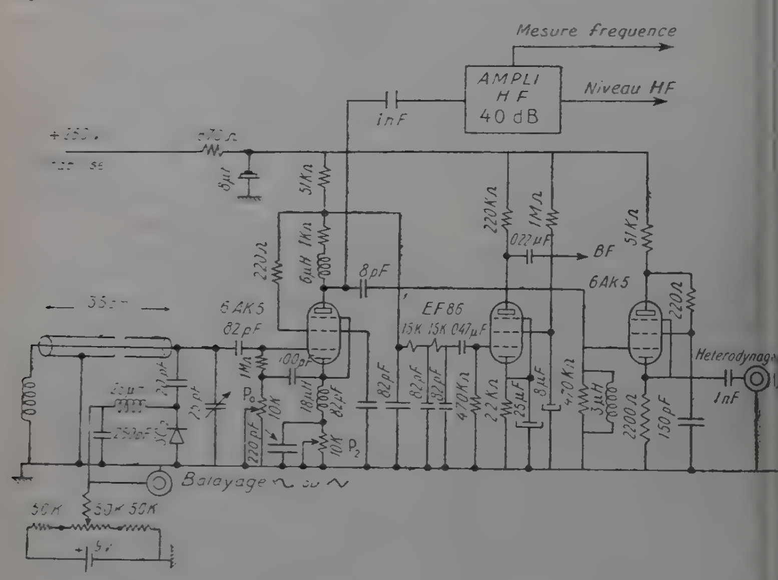


Fig. 9. — Schéma du spectromètre autodyne et des dispositifs annexes de mesure : niveau H. F. et fréquence.

également le niveau H. F. mais aussi la qualité de la détection du sign de résonance, donc la sensibilité de l'appareil.

La self du circuit oscillant, longue de 6 mm, comporte 8 spires joi tives de 7 mm de diamètre bobinées sur un mandrin en téflon auto d'un tube de verre de 3,7 mm de diamètre extérieur et 2,6 mm de diamèt intérieur, de ce fait le coefficient de remplissage est médiocre. On L = 0,53 μH, Q = 76.

Le calcul de l'impédance du circuit grille-masse montre que c ensemble se comporte comme une résistance négative R_e shuntée pra quement par la capacité C_{gK}, on a :

$$\frac{1}{R_e} \simeq \frac{-sC_{gK}}{C_2} \quad (1$$

d'où la condition d'accrochage $\frac{1}{R_p} + \frac{1}{R_e} \leqslant 0$.

Ici $C_2 = 90$ pF, $C_{gK} = 5$pF, $s = 4 \cdot 10^{-3}$ ce qui conduit à la conditi d'entretien pour $Q > 50$, ce que nous avons réalisé.

Modulation de fréquence. — Nous l'avions réalisée initialement par le
yen classique d'un condensateur vibrant, monté directement en
allèle sur le circuit LC. Ce condensateur est réalisé par deux arma-
es circulaires de 3 cm de diamètre dont l'une est fixe et l'autre soli-
re d'une bobine mobile d'un haut-parleur à aimant permanent. Cet
emble mécanique s'est avéré trop microphonique et a été finalement
nplacé par un dispositif plus raffiné, insensible aux vibrations méca-
ues et de volume excessivement faible comme on pourra le voir sur
photographie 2. On utilise une diode au silicium du type SC_2 fabri-

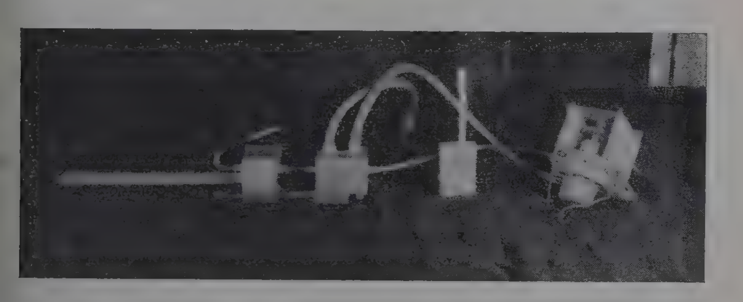


Photo 2. — A gauche les deux sondes
et à droite vue de la capacité vibrante et de la diode de modulation,
fichée sur une boîte d'allumettes.

e par Transistron et qui se comporte comme une capacité variable
s l'influence d'une tension de polarisation.

e dispositif permet une profondeur de modulation de $\pm$ 100 kHz pour
tension appliquée de $\pm$ 2 V, et permet un réglage fin à distance,
a fréquence d'accord du circuit oscillant sans aucune intervention
anique.

abilité de la fréquence. — Nous avons tout particulièrement soigné le
tage pour obtenir une bonne stabilité. Les deux principales causes
dérives en fréquence sont les fluctuations de la tension plaque d'ali-
tation et les variations de température.

AUTE TENSION. — Nous avons construit une haute tension de 250 V
le à 10^{-4} à court terme et à 10^{-3} à long terme. Nous donnons
re 10 la variation de la tension d'oscillation en fonction de la varia-
de tension plaque ΔV_p et pour une valeur de la réaction juste supé-
re à la réaction limite. Nous voyons que près de la limite de décro-
e $\Delta f / \Delta V_p = 120$ Hz/V et, par suite, nous aurons des fluctuations
ntanées de l'ordre de $\pm$ 3 Hz et des dérives à long terme de 30 Hz.
isions en bon accord avec l'expérience (photo 3).

Dérive thermique. — Pour réduire au maximum l'influence variations de température, ainsi que celle des vibrations mécaniques bâtiment, transmises par l' mosphère, nous avons enfer le spectromètre dans une b en laiton à l'intérieur d'un c fret en isorel mou suspendu des sangles élastiques à un l solidaire de l'électroaimant.

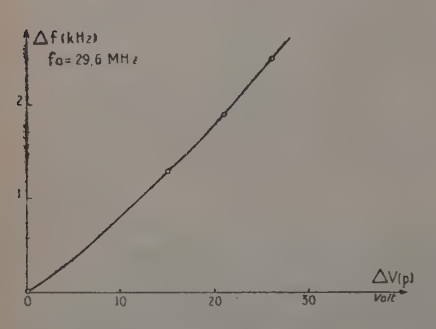


Fig. 10. — Variation de la fréquence d'oscillation de l'autodyne en fonction de la variation ΔV_p de la tension plaque au voisinage du décrochage.

Nous avons enregistré di tement la fréquence à l'a d'un fréquencemètre de ha précision réalisé au laborat spécialement à cet effet H. Hahn (27). La stabilité l'oscillateur s'avère de 3. sur 20 minutes (photo 3).

Fonctionnement en multipl teur de surtension. — Nous rég la polarisation de grille à l'aide du potentiometre P_0 de façon à être j au-dessous de la limite d'accrochage pour une tension d'alimenta de 250 V. A partir de cette valeur nous mesurons la surtension ar cielle du circuit composite ainsi obtenu en fonction de la varia $\Delta V_p = V_0 - V$. Tout ΔV_p entraîne une variation de la conductan du tube réglant ainsi la résistance négative. La fréquence de résona

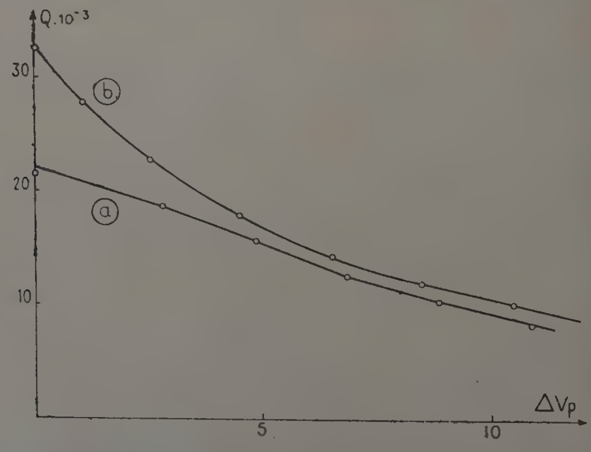


Fig. 11. — Surtension artificielle Q des bobinages utilisés pour réalis circuit du maser étudiée en fonction de la variation de la tension pla $\Delta V_p = 0$ correspond à 1 V en dessous du décrochage.

circuit est modulée par le condensateur vibrant (ou la diode) et blement couplée à un émetteur de fréquence f_0 ; le système étant auto-ecteur, il apparaît sur la plaque un signal B F. qui n'est autre que la urbe de surtension du circuit. Si Δf est la largeur à mi-hauteur on a :

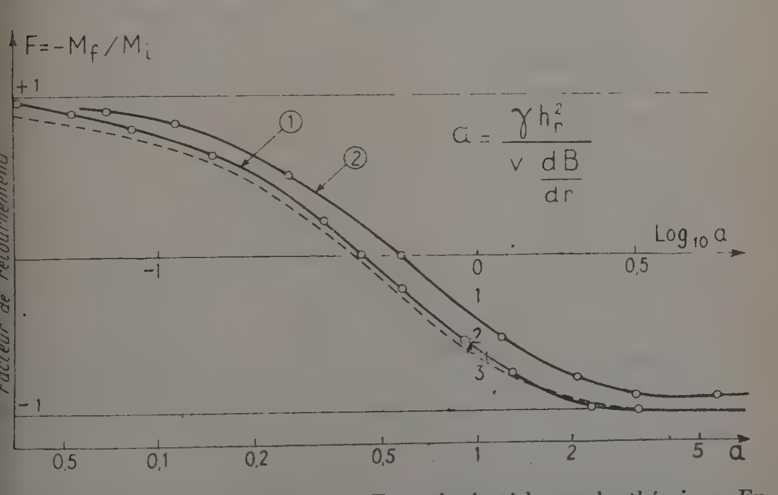
$$Q = \frac{f_0 \cdot \sqrt{3}}{\Delta f}.$$

us donnons (fig. 11 *a*) la courbe Q ΔV_p) pour la bobine de self précé-mment décrite avec le condensateur vibrant en parallèle. La surten-n atteint 22 000.

La courbe *b* est celle d'un circuit légèrement modifié avec le dispositif modulation à semi-conducteur.

Circuits de mesure annexes. — NIVEAU D'OSCILLATION. — Le circuit cillant de l'autodyne ne doit pas être perturbé par des appareils pou-nt diminuer sa qualité Q, c'est pourquoi le signal est prélevé sur le cuit anodique légèrement chargé. Ce signal est amplifié par un plificateur dont le gain est de 40 dB dans une bande de 4 MHz. Un tecteur à cristal permet de mesurer la tension H. F. de sortie : c'est-dire aussi celle d'entrée après étalonnage.

FRÉQUENCE. — La sortie de l autodyne attaque également par l'inter-édiaire d'un étage à cathode asservie un récepteur hétérodyne de ute qualité (type Collins n° 75 A4) qui permet de chercher rapidement



g. 12. — Facteur de retournement. En trait tireté la courbe théorique. En trait plein, les courbes expérimentales obtenues pour deux valeurs du débit : D = 5,3 cm³/seconde, v = 100 cm/seconde : 2) D = 1,47 cm³/seconde, = 27,8 cm/seconde.

et de mesurer à mieux de 10^{-5} près la fréquence de l'oscillation, tan[illegible] qu'un signal prélevé dans la chaîne d'amplification H. F. est diri[illegible] sur le fréquencemètre de qualité métrologique déjà décrit qui permet[illegible] d'enregistrer la fréquence avec une extrême précision de l'ord[illegible] de 10^{-7}.

Mesure de M et du retournement. — Après avoir contrôlé que [illegible] indications de l'autodyne détectrice étaient bien linéaires pour [illegible] niveaux envisagés, nous observons la raie d'absorption des protons n[illegible] saturés, puis nous enclenchons l'émetteur de retournement. La ra[illegible] s'inverse alors sur l'écran de l'oscillographe cathodique et nous noto[illegible] de nouveau l'amplitude. Nous donnons (fig. 12) les résultats des mes[illegible] res. On voit que le retournement est pratiquement complet et qu'aucu[illegible] réduction du facteur de retournement imputable à la relaxation n'inte[illegible] vient pas tant que $v > 47$ cm/sec.

Fonctionnement en auto-oscillateur. — Le spectromètre autody[illegible] fonctionnant normalement nous cherchons la raie d'absorption, pu[illegible] nous provoquons le retournement des spins. Nous déplaçons l'inducti[illegible] magnétique très légèrement avant de décrocher l'oscillateur par l'inte[illegible] médiaire de P_0. On replace l'induction à la valeur précédente et no[illegible] obtenons l'émission stimulée, le spectromètre autodyne se comporta[illegible] alors comme une détectrice à réaction. Une dernière retouche sur [illegible] capacité d'accord et sur ΔV_p permet de se placer au centre de la pla[illegible] d'accrochage où la tension de l'émission est maximum.

Nous allons maintenant décrire l'étude expérimentale des propriét[illegible] de cet auto-oscillateur de type maser, que nous avons pu mener à bi[illegible] à l'aide de cet appareillage.

VI. — Étude de la tension d'oscillation du maser (17).

Tension d'oscillation à retournement constant. — Nous utiliso[illegible] le montage et la technique précédemment décrite, en maintenant [illegible] facteur de retournement F constant et égal à 0,83 quelle que soit [illegible] valeur du débit D du liquide. Nous avons étudié l'amplitude E de [illegible] tension d'oscillation aux bornes de la bobine du maser en fonction [illegible] la surtension Q, en nous plaçant toujours au centre de la plage d'accr[illegible] chage par un réglage fin de l'induction pilote.

Comme on le constate, par l'examen des photographies n° 4, no[illegible] avons obtenu après hétérodynage de la fréquence du maser des batt[illegible] ments sinusoïdaux très purs, sans aucune modulation parasite contra[illegible] rement aux observations de certains auteurs (12) (13), qui, à vrai dir[illegible] opéraient en régime transistoire.

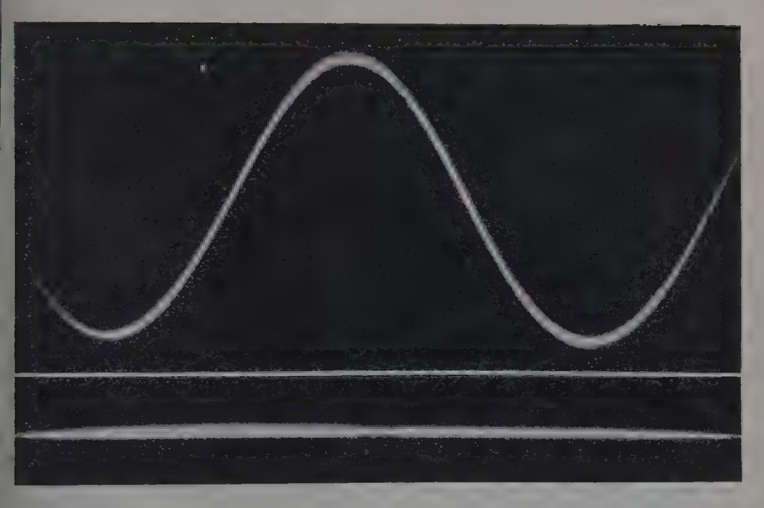


Photo 4. — Oscillation du maser après hétérodynage, et bruit correspondant en l'absence d'auto-oscillation. Vitesse de balayage : 200 Hz.

L'examen des courbes expérimentales ainsi obtenues pour différentes valeurs du débit (fig. 13), montre que la tension E n'est pas toujours

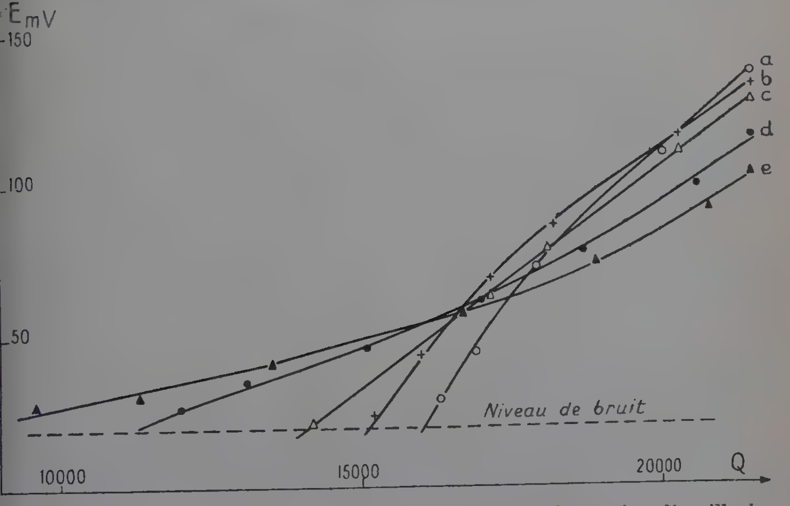


Fig. 13. — Courbes expérimentales de l'amplitude E de la tension d'oscillation du maser en fonction de la surtension pour diverses valeurs du débit D en cm^3/seconde :

1. D = 5,05 2. D = 3,9 3. D = 2,75 4. D = 1,03.

une fonction croissante du débit comme cela avait été constaté p
Benoit (5) pour le maser du même type dans les champs faibles (7).

Nous avons cherché une interprétation théorique de ce nouveau ph
nomène.

Théorie de l'effet de débit. — Dans les expériences en cham
faibles de H. Benoit, le temps de séjour des protons dans la bobine d
maser était de l'ordre de 1 seconde, ce qui permettait un retour compl
des spins nucléaires à la répartition d'équilibre, alors que dans n
expériences en champ fort et en opérant avec le même liquide, la dur
du séjour τ est comprise entre 6 et 30 millisecondes au plus. Nous avo
pensé qu'il fallait attribuer cet effet de débit à des degrés variable
mais incomplets de retour à l'equilibre normal des spins nucléaires
la sortie de la bobine du maser (17).

Nous allons étudier le comportement de $\vec{M}$ et de sa projection M
sur Oz, car la puissance cédée par les spins est proportionnelle à
variation de M_z lors du passage par la bobine du maser :

$$P_s = [(M_z)_0 - (M_z)_\tau]B_0V_0/\tau. \quad (2$$

Équations du mouvement de $\vec{M}$. — Le temps τ de séjour des proton
dans la bobine du maser est toujours très inférieur au temps de relax
tion longitudinal T_1 et nous pouvons négliger l'influence de la relaxatio

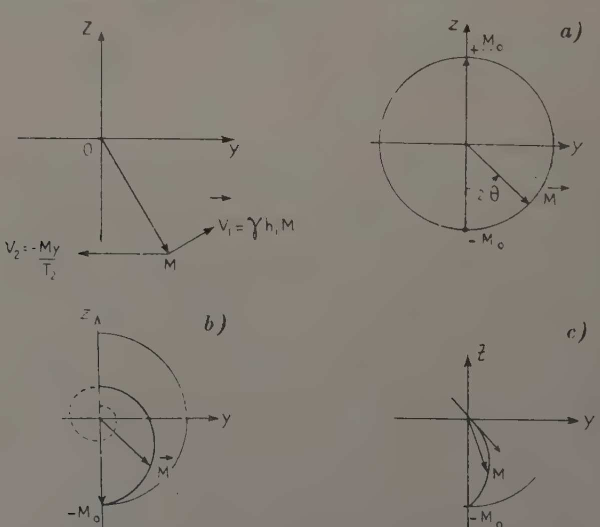


Fig. 14. — Mouvement de $\vec{M}$ dans le plan YOZ du trièdre tournant.
a) T_2 infini, $\Delta B < 2h_1$; *b)* T_2 fini, $\Delta B = 2h_1$; *c)* T_2 fini, $\Delta B > 2h_1$.

aturelle, autrement dit supposer $T_1 \simeq \infty$ et n'étudier le mouvement e $\vec{M}$ que dans le plan YOZ du trièdre tournant.

L'extrémité du vecteur polarisation $\vec{M}$ est soumise à deux vitesses : $\vec{V}_1$ et $\vec{V}_2$ (fig. 14). En désignant par h_1 l'amplitude du champ radio-réquence tournant, nous pouvons écrire :

. $V_1 = \gamma h_1 M$ perpendiculaire à $\overrightarrow{OM}$.

$V_2 = -\frac{M_y}{T_2}$ parallèle à Oy étant due au temps de relaxation trans-ersal T_2 compte tenu de l'inhomogénie sur le volume de l'échantillon. Dans ces conditions les équations s'écrivent :

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{dM_z}{dt} &= \gamma h_1 M_y \\ \frac{dM_y}{dt} &= -\gamma h_1 M_z - \frac{M_y}{T_2}. \end{aligned} \right.$$

Ces équations ne sont pas autre chose que les équations de Bloch dans n cas particulier : T_1 très grand devant la durée τ du phénomène à bserver.

A partir de ce système différentiel on trouve très facilement l'équa-on d'évolution de M_z :

$$\frac{d^2M_z}{dt^2} + \frac{1}{T_2}\frac{dM_z}{dt} + (\gamma h_1)^2 = 0, \tag{21}$$

En écrivant que la puissance cédée par les spins compense les pertes ans le circuit oscillant nous aurons l'équation générale :

$$[(M_z)_0 - (M_z)_\tau]B_0 \frac{V_0}{\tau} = \frac{E^2}{2R_p} \tag{22}$$

ù $R_p = L\omega Q$ est la résistance parallèle du circuit LC.

On ne sait pas résoudre, dans le cas général, le système formé des quations (21) et (22), aussi allons-nous envisager des cas particuliers.

Résolution numérique, études de cas particuliers. — La nature es racines de l'équation caractéristique de M_z dépend du signe de expression :

$$\gamma^2(\Delta B + 2h_1)(\Delta B - 2h_1),$$

est-à-dire des valeurs respectives de l'amplitude du champ rectiligne $_1 = 2h_1$ dans la bobine du maser et de la largeur ΔB à mi-hauteur de raie d'absorption dans les mêmes conditions d'expérience.

$\Delta B < 2h_1$. — Ce cas se présente pour les niveaux d'oscillations les us élevés. Les racines ont une partie imaginaire et la solution est ors

$$M_z = -\frac{M_0}{\cos\psi} \cdot \cos(\omega_1^* t + \psi) \exp(-t/2T_2)$$

avec :

$$\operatorname{tg} \psi = - \frac{1}{2T_2\omega_1^*}, \qquad \omega_1^* = \omega_1 \sqrt{1 - \frac{1}{4T_2^2\omega_1^2}}.$$

Dans une première partie nous examinons le *cas des signaux d* *fortes amplitudes* tels que $\Delta B \ll 2h_1$ et nous supposons de plus que l temps de séjour τ est petit devant $2T_2$. La solution se réduit $M_z = - M_0 \cos \omega_1 t$ et tout se passe comme si l'extrémité de $\vec{M}$ décrivai un cercle avec la vitesse angulaire ω_1 et aurait tourné au bout d temps τ d'un angle $2\theta = \omega_1\tau$, l'équation des puissances s'écrit alors :

$$M_0B_0V_0 \frac{1 - \cos \gamma h_1 \tau}{\tau} = \frac{1}{2} \frac{E^2}{L\omega Q} \qquad (23$$

équation que nous avons résolue numériquement en adoptant pou M_0, B_0, V_0, τ, les valeurs expérimentales.

L'amplitude du champ tournant h_1 est proportionnelle à E :

$$h_1 = \frac{H_1}{2} = kE$$

et la détermination de k se fait à partir de la configuration géométriqu de la bobine d'émission. On trouve $k = 48$ mG/V. L'équation (23) s ramène à la résolution de :

$$\frac{\sin \theta}{\theta} = \frac{A_1}{\sqrt{Q}\sqrt{\tau}}; \qquad \text{avec} \qquad A_1 = \frac{1}{k\omega_0 \sqrt{\frac{\chi F V_0 L\omega}{10^7}}} = 8{,}46.$$

Les courbes ainsi obtenues sont données figure 15 et représentent bie qualitativement l'allure des phénomènes observés et dans toute l'éten due des ΔB, bien que le calcul ne soit valable que tant que $\Delta B < 2h$ Nous observons en particulier la décroissance du signal lorsque le déb croît pour les valeurs intermédiaires de la surtension. Il subsiste cepen dant un écart notable avec les grandeurs absolues des résultats expéri mentaux et nous l'attribuons aux hypothèses simplificatrices placées la base du calcul : T_2 infini et vitesse d'écoulement uniforme des file liquides alors que la répartition des vitesses est parabolique. Nou allons maintenant essayer d'améliorer un peu le calcul.

Dans le paragraphe précédent nous avons supposé que le modu de $\vec{M}$ demeurait constant puisque T_2 était très grand, nous allons mon trer maintenant l'*influence du* T_2 en étudiant dans le cas général comportement de M_z dans le temps (fig. 14).

M_z s'annule pour :

$$t_{10} = \frac{\pi}{2\omega_1^*} + \frac{1}{2T_2\omega_1^*}$$

et atteint son maximum pour $t_m = \frac{\pi}{\omega_1^{*}}$. On a alors :

$$(M_z)_{max.} = M_0 \exp\left(-\frac{\pi}{2T_2\omega_1^{*}}\right),$$

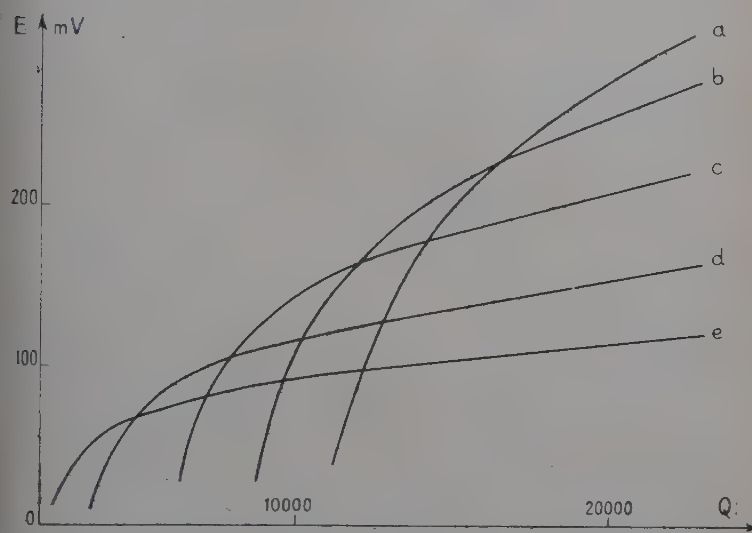


Fig. 15. — Courbes théoriques de l'amplitude E de la tension d'oscillation en fonction de la surtension Q, pour les mêmes valeurs du débit que précédemment. On a supposé T_2 infini.

c'est-à-dire :

$$(M_z)_{max.}/-M_0 = -\exp\left(-\pi\frac{x}{\sqrt{1-x^2}}\right), \quad \text{avec} \quad x = \frac{1}{2T_2\omega_1} = \frac{\Delta B}{2h_1}$$

et nous donnons ci-dessous la valeur de ce rapport en fonction de x :

x	0,9	0,8	0,7
$(M_z)_{max.}/-M_0$	1/660	1/66	1/21

On constate que l'amplitude finale est positive mais très faible. Dans ces conditions, l'énergie totale disponible est pratiquement divisée par deux ce qui implique pour les valeurs élevées de E une division de l'amplitude par $\sqrt{2}$, ce qui nous rapproche beaucoup des valeurs expérimentales observées.

$\Delta B = 2h_1$. — C'est le cas de l'amortissement critique, il y a une racine double pour l'équation caractéristique et alors :

$$M_z = -M_0(t/2T_2 + 1)\exp(-t/2T_2)$$

tandis que l'équation des puissances devient :

$$M_0 B_0 \frac{V_0}{\tau}\left[1-\left(\frac{\tau}{2T_2}+1\right)\exp\left(-\tau/2T_2\right)\right]=\frac{E^2}{2L\omega Q}$$

le calcul de $dE/d\tau$ montre qu'il y a encore effet de débit car son expression s'annule pour $1 < \tau/2T_2 < 2$. On montre que M_z tend vers zéro sans pouvoir devenir positif.

Ce cas néanmoins est assez peu intéressant dans la pratique puisqu'il correspond à une valeur de h_1 donnée et serait trop difficile à réaliser expérimentalement car on devrait à la fois faire varier τ et Q pour que E demeure à une valeur fixée.

$\Delta B > 2h_1$. — Nous sommes alors dans le cas des faibles niveaux d'oscillations, c'est-à-dire que le calcul s'applique ici aux surtensions voisines de Q_l et expliquera l'allure des courbes expérimentales dans le domaine des faibles niveaux.

Il n'y a plus que des racines à parties réelles négatives pour l'équation caractéristique et la solution s'écrit :

$$M_z = -M_0\left[\frac{1-a^*}{1-2a^*}\exp\left(-a^*t/T_2\right)+\frac{a^*}{2a^*-1}\exp\left(-\frac{t}{T_2}(1-a^*)\right)\right]$$

avec :

$$a^* = \frac{\gamma h_1^2}{\Delta B/T_2} = \frac{h_1^2}{\Delta B^2} \text{ par analogie à } a = \frac{\gamma h_r^2}{dB/dt}$$

paramètre que nous avions rencontré dans la théorie du passage adiabatique. Dans le cas que nous examinons, $a^* < \frac{1}{4}$ mais l'expression de M_z est trop complexe dans le cas général et nous examinons seulement le cas des très faibles niveaux d'oscillations, c'est-à-dire que nous supposons $a^* \ll \frac{1}{4}$, on a alors :

$$M_z = -M_0\left[\exp\left(-a^*t/T_2\right) - a^*\exp\left(-t/T_2\right)\right]$$

le terme $a^*\exp(-t/T_2)$ disparaît très vite, c'est le terme de mise en vitesse de $\vec{M}$ et dans ces conditions nous pouvons admettre que :

$$M_z \simeq -M_0\exp\left(-a^*t/T_2\right).$$

L'équation des puissances s'écrit dans ce nouveau cas :

$$M_0B_0V_0\left(\frac{1-\exp(-a^*t/T_2)}{\tau}\right)=\frac{E^2}{2L\omega Q}.$$

On retrouve ainsi, et très exactement, la formule établie par H. Benoit par des voies différentes pour le maser en champ faible.

Cette équation peut s'écrire encore :

$$E^2 = A_2 Q\,\frac{1-\exp\left(-a^*\tau/T_2\right)}{\tau}; \qquad \text{avec} \qquad A_2 = \frac{2L\omega F M_0 B_0 V_0}{10^7}$$

en développant l'exponentielle pour les valeurs de h_1 très faibles on retrouve la condition d'entretien d'oscillation qui s'écrit :

$$Q \geqslant Q_l = \frac{\Delta B^2}{A_2 K^2} T_2 = \frac{1}{2\pi\eta\gamma M_0 T_2}.$$

Nous allons montrer qu'il y a encore effet de débit. En effet, nous avons dans le cas présent :

$$\left(\frac{dE}{d\tau}\right) = \frac{A_2 Q}{\tau^2} \frac{(1 + a^*\tau/T_2)\exp(-a^*\tau/T_2) - 1}{1 - \frac{A_2 Q}{T_2}\frac{K^2}{\Delta B^2}\exp(-a^*\tau/T_2)}$$

qui peut encore s'écrire en tenant compte de la condition d'entretien :

$$dE/d\tau = \frac{A_2 Q}{\tau^2} \frac{(1 + a^*\tau/T_2)\exp(-a^*\tau/T_2) - 1}{1 - \frac{Q}{Q_l}\exp(-a^*\tau/T_2)},$$

le signe de cette expression dépend uniquement du dénominateur car le numérateur est toujours négatif.

Or, $Q/Q_l > 1$ et pour les très faibles valeurs de h_1, nous aurons donc $\frac{dE}{d\tau} > 0$, c'est-à-dire que la tension d'oscillation croît quand le débit diminue et nous expliquons bien ainsi les courbes expérimentales obtenues.

On ne peut observer un effet de débit que dans la mesure où le terme exponentiel ne disparaît pas trop vite, or, cela n'était pas le cas dans le maser en champ faible et c'est la raison pour laquelle cet effet n'a pas pu être observé par H. Benoit dans ses expériences (5).

Afin de vérifier notre principale hypothèse, à savoir que dans la plupart des cas toute l'énergie transportée par les spins n'a pas été utilisée, il restait à mesurer effectivement le moment magnétique à la sortie de la bobine après émission stimulée.

Détermination de la polarisation macroscopique résiduelle. — Pour cela, nous disposons sur l'écoulement liquide après les deux premières sondes et juste derrière la bobine du maser une troisième sonde d'un spectromètre.

Le spectromètre transistorisé. — Pour réduire au minimum l'encombrement et la complication de ce nouveau spectromètre, nous avons réalisé un spectromètre entièrement transistorisé, en nous inspirant du dispositif de Singer (46). Le fonctionnement à 30 MHz est excellent, et nous avons également pourvu le spectromètre d'un dispositif de modulation de fréquence par diode. Les performances de cet appareil et son schéma sont en tous points semblables et comparables à celles du spectromètre autodyne à lampe, tant par la qualité des signaux que par la stabilité de fréquence ainsi que nous l'avons vérifié en détail avec

H. Hahn (18). Nous donnons (fig. 16) le schéma de l'ensemble et un enregistrement de la fréquence d'oscillation (photo 5). Le calcul de l'impédance d'entrée du circuit H. F. vue entre base et collecteur montre

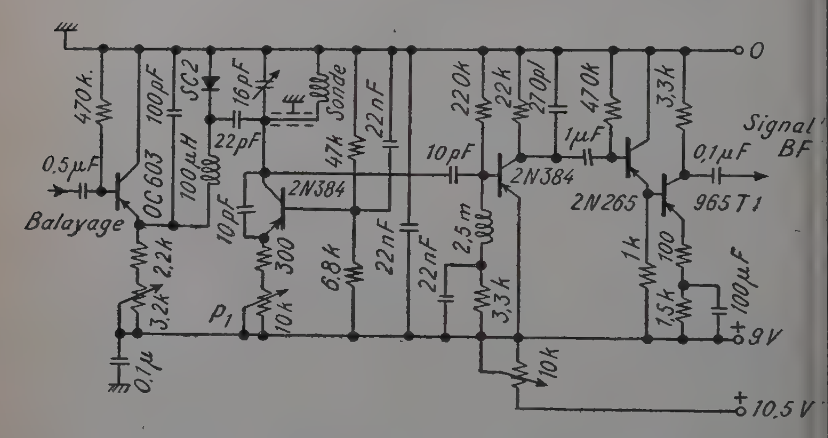


Fig. 16. — Schéma du spectromètre transistorisé à modulation de fréquence.

qu'il apparaît une résistance négative shuntée par une très faible capacité. On a :

$$\frac{1}{R_e} = -g_m \frac{C_2}{C_{b'e}} \frac{(\omega_0 C_{b'e})^2}{g_m^2 + (\omega_0 C_{b'e})^2}$$

ici $C_2 = 10$ pF, $C_{b'e} = 90$ pF, $g_m = 56 \cdot 10^{-3}$ A/V

ce qui conduit à $R_e = -200\ \Omega$ et à la condition d'accrochage pour une surtension naturelle $Q > 40$.

Technique de la mesure. — Les spins nucléaires étant retournés, nous observons avec le spectromètre à transistor l'amplitude et le sens de la raie d'absorption, la bobine du circuit du maser étant complètement désamortie.

Si notre hypothèse est juste, lorsque nous aurons l'émission stimulée dans la bobine du maser, l'amplitude de la raie doit diminuer voire s'annuler et changer de sens.

Expérimentalement nous observons une diminution de l'amplitude du signal d'absorption, qui est d'autant plus importante que l'émission stimulée est plus forte comme on peut le constater sur les photographies 6, dont la qualité n'est malheureusement pas très bonne. En effet pour permettre aux bobines du maser et de mesure de M résiduel (qui opèrent à des fréquences voisines) de se trouver dans des régions

e l'entrefer où l'induction est la plus homogène, nous avons dû les approcher au maximum au grand détriment de la qualité du découplage entre les bobines. Nous expliquons ainsi l'apparition de battement sur les oscillogrammes.

De cette étude expérimentale il ressort bien qu'en aucun cas la polarisation ne revient à $+ M_0$, position d'équilibre thermique, mais atteint une amplitude très faible que nous ne pouvons plus mesurer ni en grandeur ni en signe, notre dispositif n'étant pas assez sensible. Ce résultat est conforme à notre théorie.

VII. — Étude de la fréquence de l'émission stimulée.

Dans ce chapitre nous nous proposons de vérifier expérimentalement les calculs théoriques effectués au chapitre IV en ce qui concerne la fréquence des oscillations, la condition limite d'entretien, et la plage d'accrochage. Nous opérons ici sur une bobine d'émission quelque peu différente de celle décrite précédemment pour nos premières expériences.

La bobine d'émission. — La bobine utilisée maintenant a toujours 5 mm de longueur, mais son coefficient de surtension est plus élevé et atteint 90. De ce fait, la surtension artificielle obtenue par réaction positive est plus stable et mieux connue et peut atteindre la valeur de 32 600 (fig. 11 *b*).

L'écoulement liquide s'effectue dans un tube en polythène de 3,1 mm de diamètre intérieur et de 4,1 mm de diamètre extérieur. Ce tube est entouré d'un manchon de téflon de 5,6 mm de diamètre extérieur sur lequel est bobinée la self du circuit du maser; dans ces conditions le coefficient de remplissage géométrique de la bobine est $\eta = 0{,}307$.

Le fréquencemètre de mesure (27). — Comme la plage de fonctionnement du discriminateur du fréquencemètre n'est que de 300 Hz et que la mise en route du maser ne peut pas amener avec sécurité la fréquence d'oscillation à s'écarter de la valeur désirable de moins de 100 Hz, il est apparu nécessaire de disposer d'une fréquence de référence f_R ajustable pour hétérodyner la fréquence f_x inconnue du maser. L'expérience nous a montré qu'il était suffisant de pouvoir varier f_R de $\pm$ 5 kHz.

Ainsi on se trouve amené à utiliser le schéma d'ensemble donné figure 17 ; dans le cas le plus défavorable sa stabilité en fréquence a long terme est de $7 \cdot 10^{-7}$; la sensibilité sur la partie linéaire de la carac-

téristique de discrimination est de 53 mV/Hz, et le niveau de bruit de l'appareil limite la précision de la lecture à 0,2 Hz.

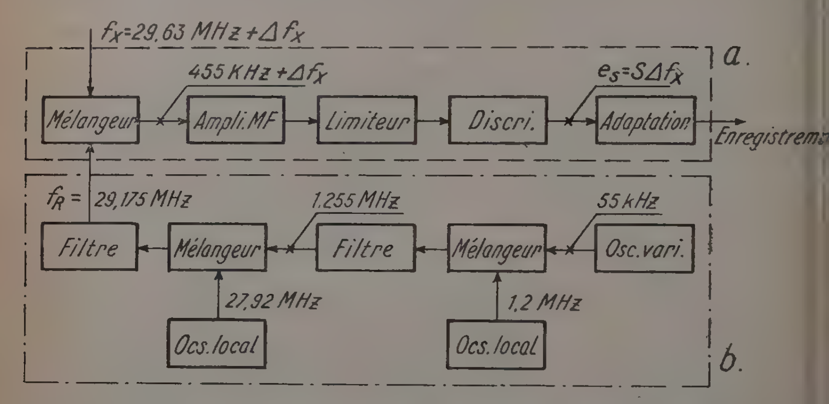


Fig. 17. — Dispositif d'ensemble du fréquencemètre haute fréquence.
a) Système discriminateur. — *b)* Fréquence de référence.

Entraînement de la fréquence d'oscillation. Mesure de T_2 (19) — Nous avons vu que la fréquence de l'émission est donnée par la relation :

$$f = f_0 + \frac{Q}{Q + Q_n}(f_c - f_0).$$

Nous nous proposons de mettre en évidence l'entraînement de la fréquence des oscillations mesurée par : $[Q/Q + Q_n](f_c - f_0)$ en variant de façon systématique et connue la fréquence f_c d'accord du circuit oscillant.

A l'aide d'un générateur très basses fréquences nous attaquons la diode de modulation et nous varions ainsi la fréquence f_c suivant la loi

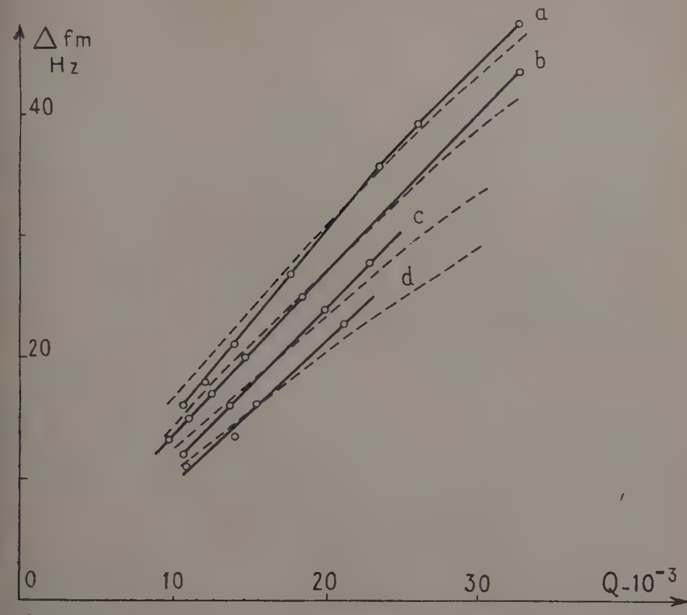
$$f_c = f_0 + \Delta f_c \sin 2\pi t/T$$

où :

$$\Delta f_c = 110 \text{ Hz}, \quad T = 5 \text{ secondes}.$$

Le signal de sortie est enregistré par un potentiomètre électronique ce qui nous permet de mesurer directement $f_c - f_0$.

Pour un débit constant, les points expérimentaux donnant Δf en fonction de Q ont été comparés à leur expression théorique (fig. 18), ce qui permet de déterminer la valeur de Q_n qui assure la meilleure concordance. Cette valeur de Q_n permet d'en déduire le T_2 du liquide en mouvement, mesure que nous n'avions pu effectuer avec notre simple autodyne, car son fonctionnement devient incorrect pour les raies fines en balayage lent ; de plus l'écoulement perturbe la forme de raie si bien



'ig. 18. — Entraînement de la fréquence des oscillations du maser. Résultats expérimentaux pour différents débits en fonction de la surtension Q. D en cm³/seconde :

a) 4,9, *b)* 3,75, *c)* 2,5, *d)* 1,5.

n a superposé en trait tireté les courbes théoriques qui assurent la meilleure concordance.

u'en balayage, rapide régi-
ıe normal de cet autodyne,
ı décroissance des wiggles
'est plus exponentielle
omme dans le cas statique et
procédé de mesure de T_2
e Gabillard (21) échoue ainsi
i sous sa forme simple.
Au contraire, la détermi-
ation de l'entraînement de
équence correspondant à
n désaccord donné du cir-
uit oscillant permet la me-
ure de T_2 sur le volume de
échantillon avec une erreur
nférieure à 2 p. 100 (fig. 19).

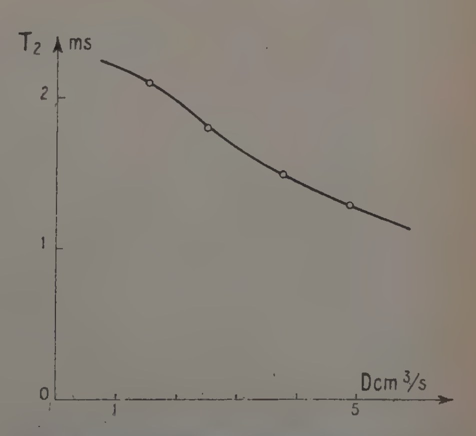


Fig. 19. — Variations du temps T_2 déduites des courbes précédentes (fig. 18).



Influence de la saturation des spins et du débit sur l'entraînement. — La formule que nous avons établie pour l'entraînement de la fréquence des oscillations du maser est indépendante du niveau d'oscillation et du débit liquide.

Dans une étude sur le maser à ammoniac, Shimoda, Wang et Townes (45) ont montré que l'entraînement de la fréquence des oscillations dépendait du degré de saturation des transitions c'est-à-dire de la puissance de l'émission.

L'examen des calculs faits pour le maser à ammoniac montre qu'ils restent entièrement applicables pour le maser à transition dipolaire magnétique, par une simple transposition.

On en déduit que si la condition :

$$\tau(\omega - \omega_0) \ll 1$$

est satisfaite, c'est-à-dire si le temps de séjour τ des protons dans la bobine du maser est très court devant le T_2, ou ce qui revient au même si l'on suppose le T_2 infini, on obtient une expression du pulling qui est une fonction de l'angle $2\theta = \gamma h_1 \tau$, suivant la relation :

$$\omega - \omega_0 = \frac{Q}{Q_1 + Q_n} \cdot \frac{1}{2,8} \frac{\cos 2\theta - 1}{1 - \sin 2\theta / 2\theta} \cdot (\omega_c - \omega_0)$$

si l'on pose :

$$f(\theta) = \frac{1}{2,8} \frac{\cos 2\theta - 1}{1 - \sin 2\theta / 2\theta}.$$

On constate que l'expression de $f(\theta)$ est une fonction décroissante de l'argument θ et que sa valeur numérique est 1,07 pour les très faibles valeurs de θ c'est-à-dire pour des niveaux d'oscillation très faibles ; ce qui correspond bien à la formule que nous avons établie.

L'expression de $f(\theta)$ implique à débit constant une diminution de l'entraînement de fréquence par rapport à celui donné par notre formule, c'est-à-dire qu'il est inférieur au quotient $[Q/(Q + Q_n)]$.

Expérimentalement nous n'avons pas pu mettre en évidence cet effet comme on le voit sur la figure 18.

Nous pensons que cet effet n'a pu être observé car nous n'étions pas dans le cas des hypothèses du calcul, en effet le désaccord volontaire de la fréquence du circuit LC que nous provoquons est tel que l'on ne peut plus supposer :

$$\tau(\omega - \omega_0) \ll 1$$

c'est-à-dire que le temps de séjour τ n'est plus du tout négligeable devant T_2 et de ce fait la formule de l'entraînement avec $f(\theta)$ n'est plus valable.

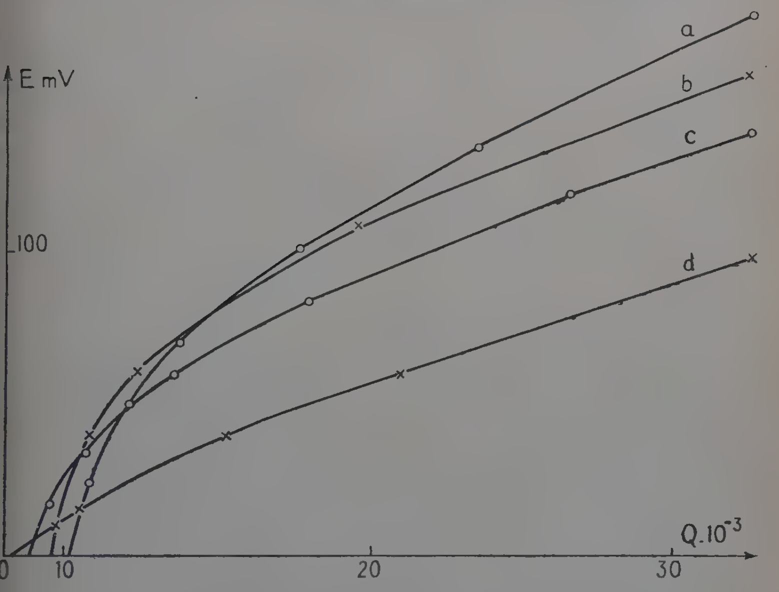
Sans reprendre le calcul théorique pour ce cas, nous pouvons cependant conclure que le T_2 mesuré est bien celui du liquide en mouvement sur le volume de l'échantillon, et que la mesure n'est pas enta

ée d'erreur due à un effet propre du maser, puisque les courbes levées ne s'écartent pas des courbes théoriques tracées sans tenir mpte du terme de saturation.

Condition limite d'entretien des oscillations. — Nous avons ontré au cours de l'étude théorique des propriétés du maser, que si l'on était centré au milieu de la plage d'accrochage, il y avait entretien des cillations tant que :

$$Q > Q_l = [2\pi\eta\gamma M_0 T_2]^{-1}.$$

Détermination expérimentale de Q_l. — La condition de retournement iabatique rapide étant toujours convenablement satisfaite, nous avons levé les courbes E(Q) pour différentes valeurs du débit (fig. 20).



;. 20. — Tension d'oscillation E en fonction de la surtension pour différentes valeurs du débit dans la bobine *b* du circuit du maser. D en cm³/seconde :

a) 4,9, *b)* 3,65, *c)* 2,55, *d)* 1,7.

Nous constatons que pour des débits compris entre 1,7 cm³/s 4,9 cm³/s nous obtenons pour Q_l des valeurs :

$$8\,300 < Q_l < 10\,200.$$

Calcul théorique de Q_l. — Nous désignons par M_u la polarisation gnétique nucléaire utilisable qui, nous le supposons, correspond

à $M_u = \chi B_r$, B_r étant la valeur de l'induction moyenne sur la bobi[ne] de retournement. Après le passage adiabatique cette polarisation évol[ue] suivant la loi :

$$M_z = -M_u[2 \exp (t/T_1) - 1].$$

Si τ_p est le temps de parcours mis par l'eau polarisée pour se rend[re] de la bobine de retournement à la bobine d'émission, nous disposons [à] l'entrée de celle-ci de :

$$M_\beta = -M_u[2 \exp (-\tau_p/T_1) - 1].$$

Ici $T_1 = 0{,}9$ sec, les sondes sont distantes de 6 cm de sorte que no[us] avons toujours : $\tau_p = 10\tau$.

Nous avons les données suivantes :

D cm³	T_2 msec	τ msec	τ_p msec	τ_p/T_1	$[2 \exp. (-\tau_p/T_1) - 1]T_2.10^{+}$
4,9	1,3	9,26	92,6	0,106	1,035
2,55	1,8	17,8	178	0,198	1,13
1,7	2,06	25,8	258	1,04	1,04

On remarquera que le produit $[2 \exp(-\tau_p/T_1) - 1].T_2 10^{+3}$ est pr[a]tiquement constant ce qui explique bien que les valeurs expérimenta[les] de Q_l soient voisines.

En prenant pour M_u la valeur qui correspond à la résonance dans [la] bobine de retournement (ce qui n'est pas parfaitement exact) le calc[ul] donne pour $D = 4{,}9$ cm³/sec, $Q_l = 8\,400$, ce qui est un bon ordre [de] grandeur compatible, aux erreurs d'expériences près, avec la vale[ur] expérimentale trouvée égale à 10 200.

Plage d'accrochage. — Le désaccord maximum du circuit tolérab[le] pour l'entretien des oscillations, c'est-à-dire celui qui entraîne le déc[ro]chage des oscillations s'écrit d'après la relation (16) :

$$\Delta f_m = f_0 \frac{Q + Q_n}{QQ_n} \sqrt{\frac{Q}{Q_l} - 1}.$$

Nous opérons à débit constant et varions la fréquence d'accord [de] façon que l'excursion de fréquence soit beaucoup plus grande que [la] largeur de la plage d'accrochage. Nous avons ici :

$$f_c = f_0 + \Delta f_c \sin 2\pi t/T$$

avec :

$$\Delta f_c = 1{,}25 \text{ kHz} \quad \text{et} \quad T = 20 \text{ secondes}.$$

Nous envoyons sur l'oscillographe des signaux proportionnels à $f_c - f_0$ horizontal et à E en vertical.

Pour diverses valeurs de Q et à débit constant nous donnons (fig. 21) courbe expérimentale qui est comparée à la courbe théorique, pour faire le calcul nous ons adopté les valeurs de Q Q_l déterminées expérimentament. Le calcul montre que plage d'accrochage à débit nstant passe par un maximum ur :

$$= Q/Q_l = \frac{b - \sqrt{b^2 - 8b}}{2}$$

si $b = Q_n/Q_l > 8$.

courbe expérimentale ésente bien un maximum mme prévu, d'amplitude connable, mais dont l'abscisse légèrement déplacée vers Q_l. -delà de ce maximum la urbe décroît beaucoup plus e, ce qui peut s'expliquer par difficulté de la mesure, le aser présentant un retard à ccrochage pour les valeurs vées de la surtension comme peut le constater sur les phographies 7.

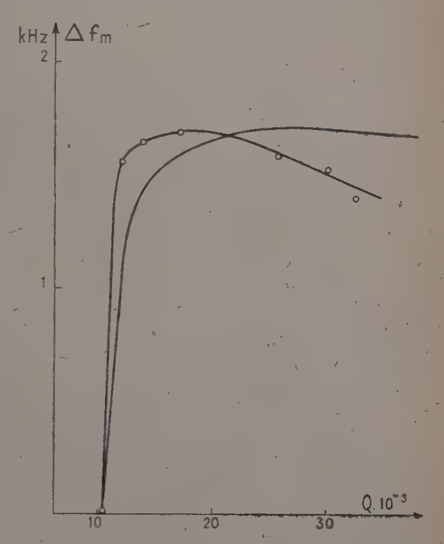


Fig. 21. — Courbes expérimentales et théoriques de la largeur de la plage d'accrochage du maser à débit constant. D = 4,9 cm³/seconde, en fonction de la surtension $Q.T_2 = 1{,}3$ ms : $a = Q/Q_n = 11{,}9$; $q' = 2{,}55$; $1 < q < 3{,}26$.

Tension d'oscillation le ng de la plage d'accroage. — Nous avons cherché à interpréter théoriquement la forme servée sur les photographies précédentes.

L'amplitude et la forme du signal sont liées directement à χ'' partie aginaire de la susceptibilité complexe de l'eau. Nous adopterons celle nnée par Bloch :

$$\chi'' = \frac{\frac{1}{2}\gamma M_0 T_2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2}.$$

Nous transposons ici la formule donnée par Townes (22) pour la issance disponible dans la cavité du maser à ammoniac :

$$P = K \Big/ \left\{ \left[\frac{1}{2Q} + 2\pi\eta\chi''\right]^2 + \left[\frac{\omega - \omega_c}{\omega_c} + 2\pi\eta\chi'\right]^2 \right\}$$

la condition d'oscillation s'écrit :

$$\left[\frac{1}{2Q} + 2\pi\eta\chi''\right]^2 + \left[\frac{\omega - \omega_c}{\omega_c} + 2\pi\eta\chi'\right]^2 =$$

qui est vérifiée si simultanément :

$$\begin{cases} \frac{1}{2Q} + 2\pi\eta\chi'' = 0 \\ \frac{\omega - \omega_c}{\omega_c} + 2\pi\eta\chi' = 0 \end{cases}$$

la première de ces relations peut s'écrire :

$$\frac{1}{2Q} - \frac{1}{2Q_l}\frac{1}{1 + (\omega - \omega_0)^2T_2^2 + \gamma^2H_1^2T_1T_2} = 0$$

soit encore :

$$(\omega - \omega_0)^2T_2^2 + \gamma^2H_1^2T_1T_2 = \frac{Q}{Q_l} -$$

or nous avons vu que :

$$(\omega - \omega_0) = \frac{Q}{Q + Q_n}(\omega_c - \omega_0)$$

en substituant nous avons :

$$\left(\frac{2QQ_n}{Q + Q_n}\right)^2\left(\frac{\omega_c - \omega_0}{\omega_c}\right)^2 + \gamma^2H_1^2T_1T_2 = \frac{Q}{Q_l} - 1$$

si l'on se rappelle que :

$$\beta = \frac{\omega_c - \omega_0}{\omega_0} \qquad \text{et} \qquad \beta_m = \frac{Q + Q_n}{2QQ_n}\sqrt{\frac{Q}{Q_l} - 1}$$

on a en définitive :

$$H_1^2 = \frac{1}{\gamma^2T_1T_2}\left(\frac{Q}{Q_l} - 1\right)\left(1 - \frac{\beta^2}{\beta_m^2}\right)$$

en remarquant que pour $\beta = 0$:

$$H_{10}^2 = \frac{1}{\gamma^2T_1T_2}\left(\frac{Q}{Q_l} - 1\right)$$

on a finalement :

$$\frac{H_1^2}{H_{10}^2} + \frac{\beta^2}{\beta_m^2} = 1.$$

Comme le champ radiofréquence et la tension d'oscillation sont proportionnels, nous aurons pour E une loi identique :

$$\frac{E^2}{E_{10}^2} + \frac{\beta^2}{\beta_m^2} = 1.$$

D'après ces calculs, la forme de la courbe serait une demi-ellipse, et l'on voit que la courbe expérimentale s'écarte sensiblement de cette loi qui ne se trouve convenablement approchée que pour les faibles valeurs de la surtension. On peut peut-être attribuer cet écart à la vitesse non uniforme des filets liquides.

VIII. — Applications du maser en champ fort.

Parvenu au terme de notre étude sur les propriétés du maser nous allons donner quelques exemples d'applications.

Mesure radioélectrique d'une induction magnétique (16). — **Principe.** — La mesure de la stabilité d'une induction magnétique par le pointé d'une raie de résonance est une technique déjà bien développée et très au point. Lorsque l'on veut pousser la précision de la mesure au-delà de 10^{-5}, il faut opérer par une technique de haute résolution avec balayage lent et détection synchrone, ce qui suppose que l'on dispose *a priori* d'une induction spatialement très homogène.

La méthode que nous proposons au contraire permet d'opérer dans une région à gradient d'induction et ne nécessite aucun balayage ni dispositif de détection synchrone, elle est donc bien moins délicate à mettre au point.

Cette technique de mesure permet de ramener la mesure d'une induction à la lecture d'une fréquence et présente l'avantage de fournir une indication continue de la valeur de l'induction, et par suite sa stabilité dans le temps puisque à chaque instant :

$$f = f_0 + \frac{Q}{Q + Q_n}(f_c - f_0).$$

Précision de la mesure. — Cette mesure n'est valable et précise que dans la mesure où la fréquence d'accord f_c du circuit LC initialement réglé sur f_0 est stable ; si f_c dérive, son influence sera d'autant plus réduite que :

$$Q/(Q + Q_n) \ll 1.$$

Le cas idéal serait f_c constante et se produirait en particulier si l'auto-oscillation s'amorçait avec la surtension naturelle de la bobine du maser sans qu'il soit besoin de l'augmenter artificiellement par réaction positive. Ce cas peut se présenter en opérant dans des champs très homogènes, en effet un T_2 de 10 à 20 fois supérieur à celui dont nous disposons réduirait la surtension limite Q_l à 400. En augmentant M_0 par un facteur quatre dans un électroaimant de polarisation de 2,5 tesla, la surtension limite serait abaissée à $Q_l = 100$; ces conditions se pré-

sentent naturellement dans les électroaimants construits pour la spec-trographie nucléaire à haute résolution ; il est alors aisé de réaliser un bobinage dont la surtension naturelle permette l'accrochage des oscilla-tions. La situation se compare alors à celle observée dans les champs faibles par J. Hennequin (29) qui au laboratoire a effectivement obtenu l'auto-oscillation sans réaction.

Suppression de l'entraînement. — Reprenant les calculs de Bonanomy (10) pour le maser à ammoniac à double cavité, H. Hahn (28) montrait qu'il serait possible d'annuler l'entraînement de fréquence, en choisissant convenablement le couplage de la bobine du maser avec un autre cir-cuit LC accordé sur la fréquence de Larmor des protons et non traversé par l'écoulement liquide. Cette remarque fondamentale laisse espérer pour l'avenir une précision extrême.

Application : Stabilité de l'induction asservie. — Nous avons testé par cette méthode le système décrit au chapitre III. Dans cette expérience : $T_2 = 1{,}4$ ms, $Q = 16\,000$ et $K = 1/10$. Nous donnons photo 8 *a* l'en-registrement de la fréquence de l'émission, le circuit du maser étant celui initialement décrit avec la capacité vibrante en parallèle sur le cir-cuit LC. Après une période de chauffage de plusieurs heures, on voit deux minutes après le début de l'expérience et sur une période de vingt minutes, qu'il se produit un glissement de la fréquence de l'émission stimulée de 50 Hz, ce qui correspond à une stabilité de $1{,}7 . 10^{-6}$. On observe de nombreux intervalles dont la durée est de deux minutes et où la stabilité est de 10^{-7}. Nous avons cherché à connaître quelle pou-vait être l'influence de l'instabilité de la fréquence d'accord du circuit oscillant. Nous avons vu, photo 3, que fonctionnant en oscillateur l'autodyne dérivait de 100 Hz sur 20 minutes pour une même valeur de la tension d'oscillation ; dans ces conditions sur les 50 Hz de dérive, il y a de fortes chances pour que 10 Hz soit imputable non pas à la dérive de l'induction mais à l'entraînement de fréquence. La stabilité ainsi atteinte serait de $1{,}3 . 10^{-6}$ sur vingt minutes soit en moyenne $0{,}65 . 10^{-}$ par minute ce qui semble être la limite des possibilités du système, et est compatible avec la précision de la mesure par le fréquencemètre.

Nous avons repris les mêmes expériences avec la deuxième bobine du maser, le dispositif de modulation étant cette fois-ci réalisé par la diode. Nous opérons maintenant avec $k = 1/13$, la stabilité à long terme est meilleure que 30 Hz sur 45 minutes comme on le constate photo 8 *b*, soit 10^{-6} à long terme et l'on est à peu près certain que la stabilité en valeur relative est meilleure que 10^{-7} par minute. On note des discontinuités sur l'enregistrement qui sont dues soit au passage d'une bulle d'air dans la bobine du maser, soit à la fermeture intempestive d'une porte dans le laboratoire.

Stabilisation d'une induction. — A la sortie du fréquencemètre ous disposons d'un signal d'erreur proportionnel à la dérive de l'inuction, et nous pouvons l'utiliser pour opérer une nouvelle boucle l'asservissement très simplement en se servant d'une partie du système lécrit au chapitre III. Nous avons ouvert la boucle du premier régulaeur juste après l'intégrateur, et attaqué par ce signal l'amplificateur le puissance G_2 qui commande la bobine de correction B_2. La partie mont du régulateur initial sert alors de fluxmètre de contrôle.

Cet asservissement a été effectivement réalisé (voir schéma fig. 22) sur e même électroaimant en collaboration avec H. Hahn (29) et donne de

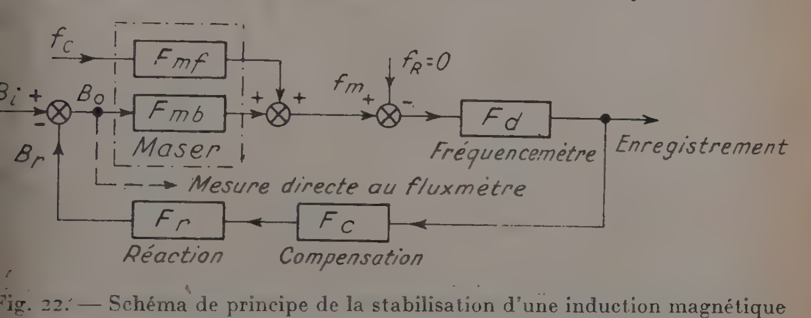


Fig. 22. — Schéma de principe de la stabilisation d'une induction magnétique à partir de la fréquence des oscillations du maser.

ons résultats, la stabilité finale étant celle de la fréquence de référence lu fréquencemètre avec lequel nous hétérodynons la fréquence du maser, oit de l'ordre de 10^{-7}. Sur l'enregistrement présenté sur la photograhie 9 *a*, la dérive enregistrée n'est due qu'à l'entraînement de fréquence, c'est-à-dire que cette dérive correspond à l'instabilité de la fréquence d'accord du circuit LC comme nous l'avons constaté en suivant es variations du champ au fluxmètre électronique.

Nous avons amélioré par la suite les qualités du système ainsi réaisé, en intercalant dans la boucle de régulation notre intégrateur prinitif, mais monté cette fois-ci un peu différemment par addition d'une ésistance en série avec la capacité d'intégration. Dans ces conditions la onction de transfert élaboré par cet organe est alors :

$$F_c \simeq -\frac{1 + T_a p}{T_a p}, \quad T_a = RC = 1$$

e qui équivaut à l'apparition d'un pôle à l'origine puisque dans le lomaine des très basses fréquences $T_a p \ll 1$. On supprime ainsi l'erreur tatique puisque le servomécanisme n'est plus d'ordre zéro, mais d'orlre un. On peut constater cet effet sur l'enregistrement présenté par la hotographie (9 *b*). A l'instant $t = 18$, nous avons introduit artifiiellement une perturbation, et l'on voit que celle-ci n'est pas immédia-

tement compensée, il y a une erreur statique qui disparaît au bout d'une seconde environ. Tout au long de cet enregistrement nous avons compensé manuellement la dérive de la fréquence du circuit LC toutes les sept ou huit minutes, c'est ce qui explique le tracé rectiligne.

Applications spectrométriques. — Nous avons tenté deux expériences.

Hypophosphite de sodium. — Ce composé présente dans les inductions élevées une structure que l'on peut en première approximation caractériser par deux raies satellites au voisinage de la raie des protons de l'eau. Ces raies sont dues au couplage indirect du phosphore sur les spins des protons de l'eau, et leur distance est de 540 Hz.

En faisant circuler l'hypophosphite à l'aide d'une pompe K. P. G. tout en verre, nous espérions obtenir un accrochage du maser simultanément sur les trois fréquences. L'autodyne étant un montage autodétecteur nous aurions eu apparition d'un signal basse fréquence due aux battements de ces fréquences et l'analyse harmonique de ce signal B. F. aurait permis de mesurer directement les écarts en fréquence entre les diverses composantes du spectre.

Cette expérience n'a pu réussir car l'hypophosphite en solution aqueuse est très ionisé, comme nous l'avons constaté ultérieurement, et de ce fait la bobine du maser se trouve fortement couplée à la bobine de retournement par l'intermédiaire de la canalisation qui fait alors antenne. Ce phénomène parasite permet même d'obtenir la synchronisation de l'autodyne sur la fréquence de retournement, ce qui exclut toute possibilité de découplage.

Mélange cyclohexane-benzène. — Nous avons décidé de reprendre cette expérience avec un liquide organique isolant, évitant ainsi toute complication due à l'ionisation. Un mélange cyclohexane-benzène à égalité de protons présente à 7 000 G deux composantes d'intensité égale séparées par 30 mG.

Cette expérience a montré que le maser ne fait pas de différence entre l'une ou l'autre raie, que la fréquence d'émission est unique et qu'il n'y a qu'une seule plage d'accrochage.

Nous pensons reprendre cette expérience dans un proche avenir, car il est vraisemblable que l'amplitude de la tension d'oscillation le long de la plage d'accrochage puisse être modifiée par la présence de deux composantes dans le spectre. Il est également probable que la largeur de la plage d'accrochage soit fonction de la distance des deux composantes. Il est également possible que l'entraînement de la fréquence des oscillations du maser se trouve modifié, car la présence de deux raies voisines peut être comparée dans une certaine mesure aux deux

PLANCHE I

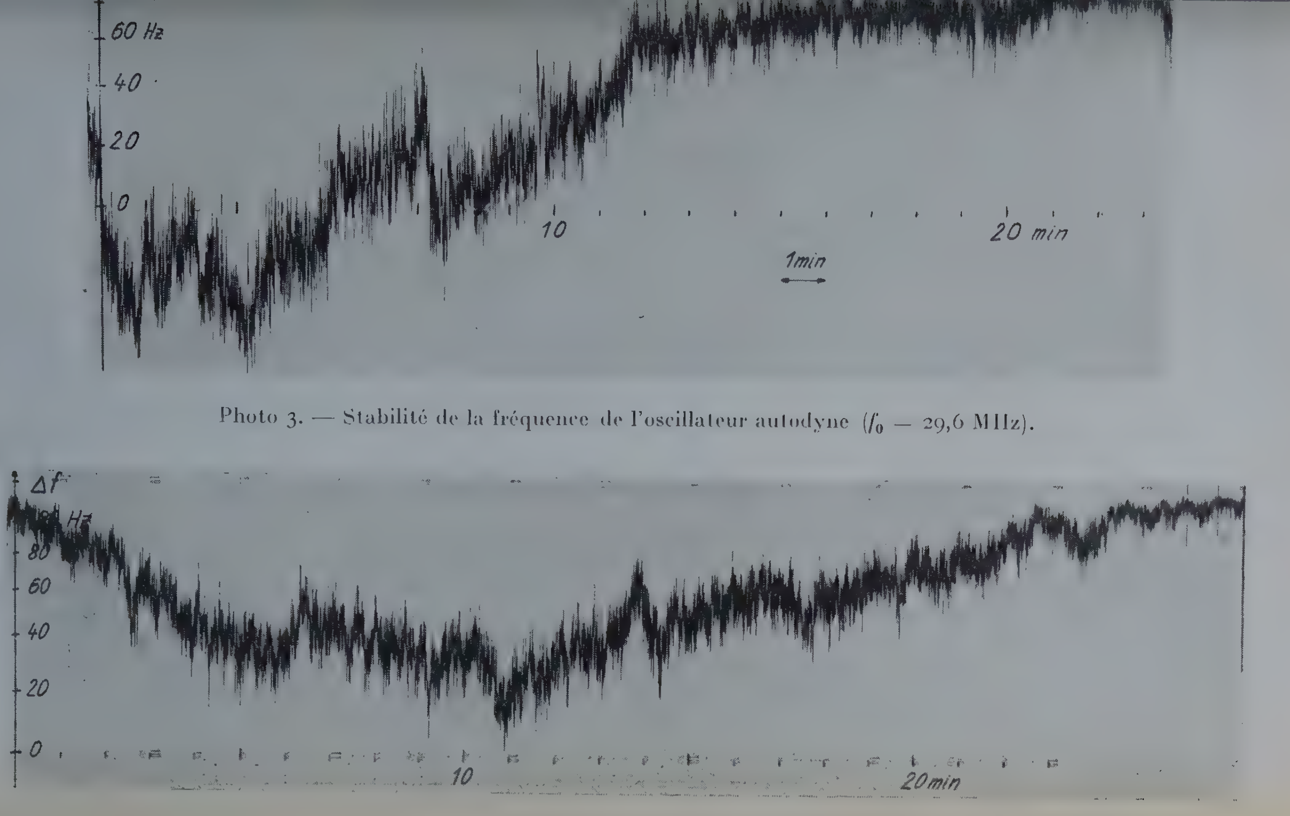


Photo 3. — Stabilité de la fréquence de l'oscillateur autodyne (f_0 — 29,6 MHz).

Photo 5. — Stabilité de la fréquence du spectromètre transistorisé (f_0 — 29,6 MHz).

MASSON et Cie, ÉDITEURS

Planche II

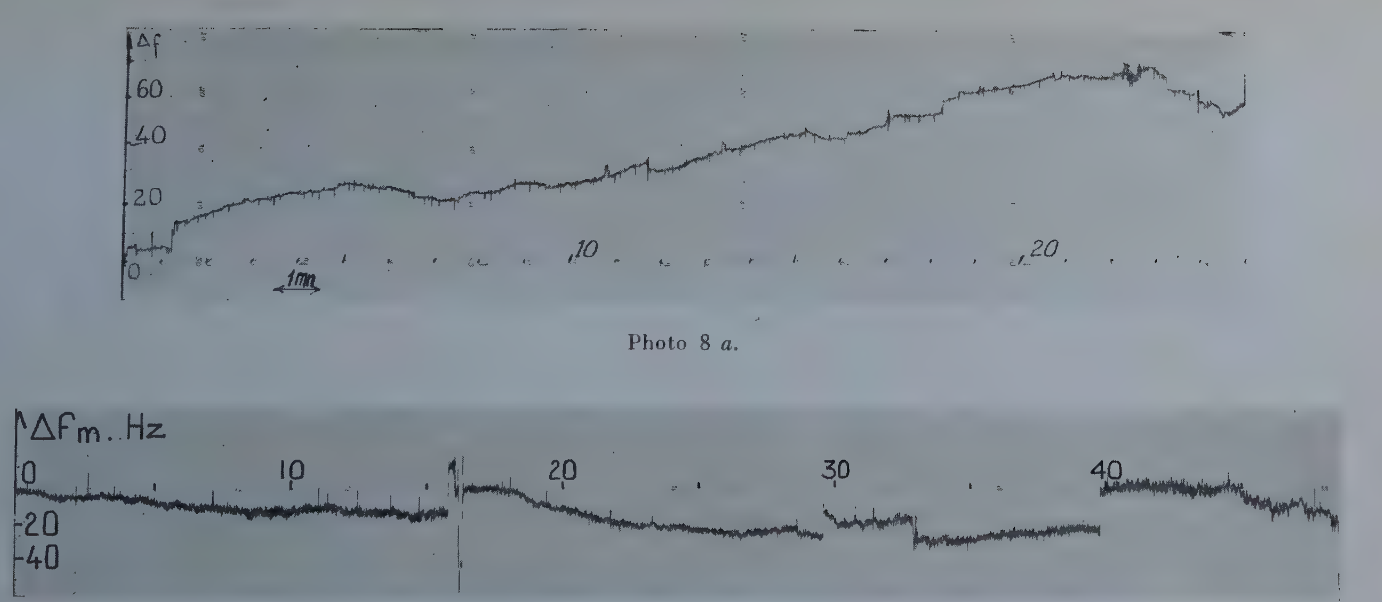


Photo 8 *a*.

Photo 8 *b*.

Photo 8. — Enregistrement des fluctuations résiduelles de l'induction magnétique asservie par le dispositif décrit au chapitre III.

a) Bobine *a*, capacité vibrante sur la bobine du maser.
b) Bobine *b*, modulation assurée par la diode.

Planche III



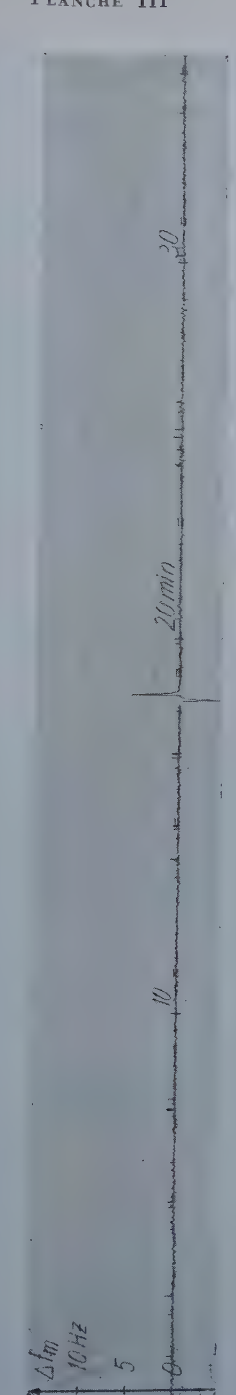


Photo 9 *a*.

Photo 9 *b*.

Photo 9. — Fluctuations résiduelles de l'induction régulée à partir de la fréquence des oscillations du maser.

a) Dispositif proportionnel.
b) Dispositif à contrôle intégral et proportionnel.

Planche IV

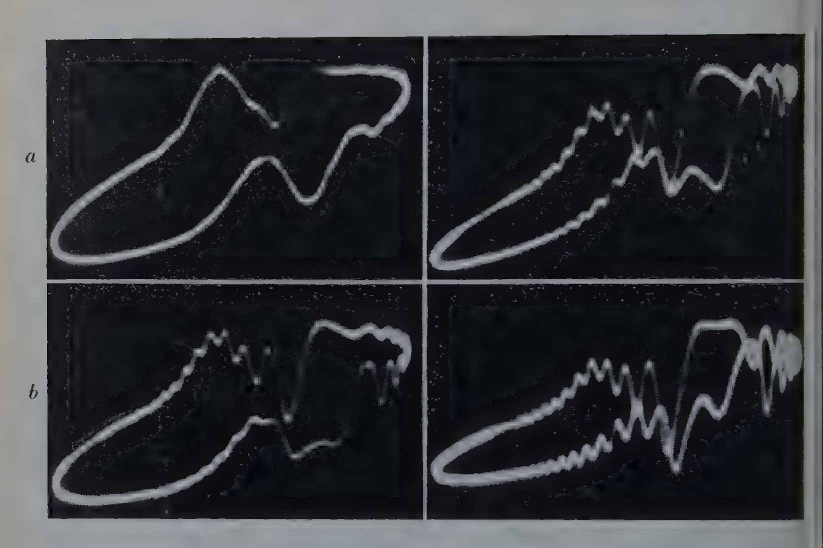


Photo 6. — Mesure de la polarisation macroscopique résiduelle après le passage par la bobine du maser.

a) Juste au-delà de l'accrochage ; *b*) niveau maser 98 mV ; *c*) niveau maser 128 mV ; *d*) niveau maser 188 mV.

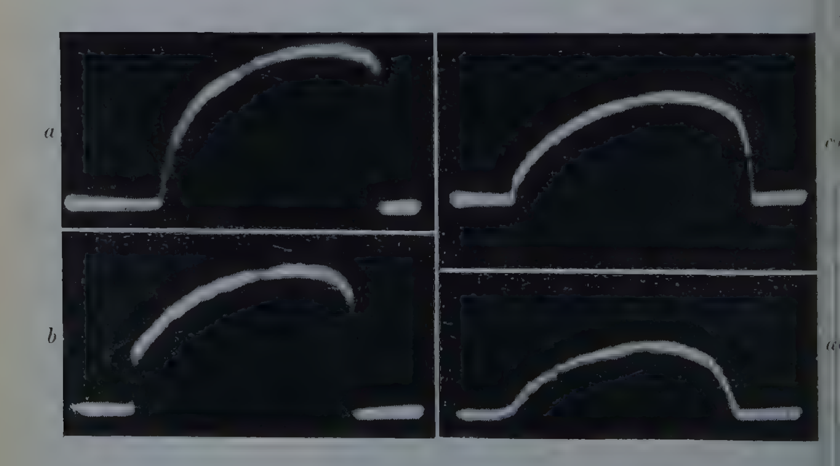


Photo 7. — Divers aspects de la forme de la tension d'oscillation E le long de la plage d'accrochage.

Largeur de balayage 3 kHz.
a) Q = 32 000 ; *b*) Q = 25 800 ; *c*) Q = 18 500 ; *d*) Q = 13 300.

ircuits annulant l'entraînement de fréquence puisque le maser ne 'accroche que sur une seule composante, tandis que l'autre raie lemeure un circuit oscillant nucléaire accordé sur la même fréquence oouvant jouer un rôle analogue au circuit passif couplé à la bobine l'émission.

CONCLUSIONS

Nous avons pu, grâce à la réalisation d'un asservissement très précis le l'induction magnétique B_z d'un électroaimant, effectuer l'étude expé-rimentale complète des propriétés connues de l'auto-oscillateur de type naser à écoulement liquide dans les champs forts.

Nous avons bien vérifié les propriétés du maser en ce qui concerne a condition d'entretien des oscillations, l'entraînement de la fréquence le l'émission stimulée et la plage d'accrochage.

Nous avons mis en évidence de façon expérimentale l'effet du débit sur l'amplitude de la tension d'oscillation et nous en avons fait une étude héorique complète qui rend parfaitement compte des phénomènes observés.

Nous avons montré comment à partir de la mesure de l'entraînement le la fréquence des oscillations, on pouvait déterminer le T_2 d'un liquide en mouvement sans être gêné par un effet maser secondaire.

L'ensemble de ces expériences a permis de mettre au point un spec-tromètre autodyne à lampe pourvu d'un dispositif de modulation de fréquence original par diode à capacité variable et nous avons égale-ment réalisé une version transistorisée du spectromètre.

Le fonctionnement des spectromètres et leurs performances sont en tous points semblables à 30 MHz, fréquence à laquelle nous opérons.

Nous avons mis au point une technique nouvelle pour la mesure l'une induction et de sa stabilité dans le temps, par un procédé pure-ment radioélectrique.

Les performances de l'asservissement de l'induction ont été contrôlées par la fréquence d'oscillation du maser à l'aide d'un fréquencemètre spécialement conçu à cet effet. Nous avons montré ainsi que la stabilité obtenue est de 10^{-6} sur 45 minutes soit mieux que 10^{-7} par minute, ce qui dans une certaine mesure correspond à un étalon secondaire de fréquence d'origine quantique, comparable à court terme à la stabilité l'un bon oscillateur à quartz.

Comme application du maser et du circuit de mesure de la fréquence le l'émission stimulée, nous avons réalisé un nouveau type de régula-tion d'une induction magnétique créée par un électroaimant.

Laboratoire d'Electronique
et de Radioélectricité de la Sorbonne,
Boîte Postale n° 9, Fontenay-aux-Roses.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Abraham (R. J.), Ovenall (D. W.) et Whiffen (D. H.). — *J. Sci. Inst.*, 1957, **34**, 269.
(2) Andresen (H.). — *Zeit. Anger. Phys.*, 1957, **9**, 326.
(3) Baker (E. W.). — *Rev. Sci. Inst.*, 1957, **28**, 313.
(4) Becherer (R.) et Reimann (R.). — *C. R. Acad. Sci.* (Fr.), 1959, **249**, 1340.
(5) Benoit (H.). — *Thèse Annales de Physique*, 1959, **4**, 439.
(6) Benoit (H.). — *J. Phys. Rad.*, 1960, **2**, suppl. n° 4, 212.
(7) Benoit (H.), Grivet (P.) et Ottavi (H.). — *C. R. Acad. Sci.* (Fr.), 1958, **247**, 1985 et 1959, **248**, 220.
(8) Bloch (F.). — *Phys. Rev.* (U. S. A.), 1954, **70**, 746.
(9) Bloembergen (N.) et Pound (R. V.). — *Phys. Rev.* (U. S. A.), 1954, **95**, 8.
(10) Bonanomi (J.), Hermann (J.), Deprins (J.) et Kartaschoff (P.). — *Rev. Sci. Inst.*, 1957, **27**, 879.
(11) Bowers (K. D.), Kamper (R. A.) et Knight (R. B. D.). — *J. Sci. Inst.*, 1957, **34**, 49.
(12) Chester (P. F.), Wagner (P. E.) et Castel (J. G.). — *Phys. Rev.* (U. S. A.), 1958, **110**, 281.
(13) Feher (G.), Gordon (J. P.), Bucheler (E.), Gere (E. A.) et Thurmond (C. D.). — *Phys. Rev.* (U. S. A.), 1958, **109**, 221.
(14) Fric (C.). — *C. R. Acad. Sci.* (Fr.), 1958, **246**, 3602.
(15) Fric (C.). — *C. R. Acad. Sci.* (Fr.), 1959, **249**, 80.
(16) Fric (C.) et Hahn (H.). — *C. R. Acad. Sci.* (Fr.), 1960, **250**, 680.
(17) Fric (C.) et Benoit (H.). — *C. R. Acad. Sci.* (Fr.), 1959, **249**, 537.
(18) Fric (C.) et Hahn (H.). — *C. R. Acad. Sci.* (Fr.), 1960, **250**, 1471.
(19) Fric (C.). — *C. R. Acad. Sci.* (Fr.), 1960, **250**, 2353.
(20) Gabet. — *Note C. E. A.*, n° 22.
(21) Gabillard (R.). — *Thèse Paris*, série A, n° 2562. Gauthier-Villars.
(22) Garwin (R. L.), Hutchinson (D.), Penman et Shapiro. — *Rev. Sci. Inst.*, 1958, **29**, 105 et 1959, **30**, 105.
(23) Gordon (J. P.), Zeiger (H. J.) et Townes (C. H.). — *Phys. Rev.* (U. S. A.), 1955, **99**, 1265.
(24) Gray (D. A.). — Harwell, 1956, GP/R/1967.
(25) Grivet (P.) et Septier (A.). — *Rapport C. E. R. N.*, n° 58-25 et *Nuclear Sci. Inst. and Meth.*, 1960, **6**, 126 et 243.
(26) Grog (K. C.) et Milford (F. J.). — *Rev. Sci. Inst.*, 1960, **31**, 321.
(27) Hahn (H.). — *C. R. Acad. Sci.* (Fr.), 1959, **249**, 1199.
(28) Hahn (H.). — *Thèse Paris*, 3e cycle, 1960. I. N. S. T. N., Saclay.
(29) Hahn (H.). — *C. R. Acad. Sci.* (Fr.), 1960, **250**, 2335.
(30) Hedgock (F. T.) et Hunt (F.). — *Rev. Sci. Inst.*, 1956, **27**, 970.
(31) Hennequin (J.). — *C. R. Acad. Sci.* (Fr.), 1960, **250**, 2711.
(32) Hopkins (N. J.). — *Rev. Sci. Inst.*, 1940, **20**, 401.
(33) Jegorof (J. C.) et Latyschef (G. D.). — *P. T. E.*, 1956, **2**, 80.
(34) Jung (P.). — *J. Phys. Rad.*, 1960, suppl. n° 21, **21**, 39 A.
(35) Konstantinov. — *Pribori i technika eksperimenta*, 1957, **3**, 69.
(36) Lindstrom (G.). — *Ark. Fysik*, 1951, **4**, n° 1, 1.
(37) MacLeish. — *U. S. Patent*, 1956, nos 2 735 044 et 2 787 737.
(38) Mandjavidze. — *Pribori i technika eksperimenta*, 1957, **3**, 69.

(39) Müller-Warmuth (W.) et Servoz-Gavin (P.). — *Nuclear Sci. Inst. and Meth.*, 1959, **4**, 90.
(40) Packard (M. E.). — *Rev. Sci. Inst.*, 1948, **19**, 435.
(41) Powles (J. G.). — *Proc. Phys. Soc.* 1958, **71**, 497.
(42) Primas (H.) et Gunthard (P.). — *Rev. Sci. Inst.*, 1957, **28**, 510.
(43) Sauzade (M.). — *C. R. Acad. Sci.* (Fr.), 1959, **248**, 205.
(44) Seiler (O.). — *Q. S. T.*, novembre 1941, 26.
(45) Shimoda (K.), Wang (T. C.) et Townes (C. H.). — *Phys. Rev.* (U. S. A.), 1956, **102**, 1308.
(46) Singer (J. R.) et Johnson (S. D.). — *Rev. Sci. Inst.*, 1959, **20**, 92.
(47) Solomon (I.). — *Séminaire de résonance magnétique nucléaire*, 1958. E. N. S., Paris, 24 novembre 1958.
(48) Sommers (H. S.), Weiss (P. R.) et Halpern (W.). — *Rev. Sci. Inst.*, 1951, **22**, 612.
(49) Stefant (R.). — *C. R. Acad. Sci.* (Fr.), 1960, **250**, 1453.
(50) Stranberg (N. W. P.), Tinkhahm (M.), Solt (J. H.) et Davis (C. F.). — *Rev. Sci. Inst.*, 1956, **27**, 596.
(51) Symonds (J. L.). — *Rep. Prog. Phys.*, 1955, vol. **18**, 110.
(52) Tchao (Y. H.). — *Arch. Sci.*, 1958, **11**, 125.
(53) Thomas (H. A.). — *Electronics*, janvier 1952, 114.
(54) Thomas (H. A.), Driscoll (R. I.) et Hipple (J. A.). — *J. Research N. B. S.*, 1950, **44**, 569.
(55) Varian. — *Varian Technical Manuel*, TM 5 B. Palo Alto; Californie, U. S. A.
(56) Vladimirsky (K. V.). — *Nuclear Sci. Inst. and Meth.*, 1957, 329.
(57) Vrscaj (S.). — *J. Stefan Inst. Ljubjlana*, 1957, 329.
(58) Wang (T. C.). — *Phys. Rev.* (U. S. A.), 1955, **99**, 566.

Imprimé avec les *Annales de Physique*. *Le Gérant* : G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1960, 4e TRIMESTRE, No D'ORDRE 3380, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, No 4163. — 11-1960

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'OR, DU PALLADIUM ET DE LEURS ALLIAGES PAR SPECTROGRAPHIE X [1]

Par Chintamani MANDÉ

INTRODUCTION

Spectrographie X et physique des solides. — On sait que les spectres de rayons X caractérisent en premier lieu l'atome. L'état physico-chimique d'un élément se manifeste dans ses spectres X et c'est à ce titre que la spectrographie X prend place parmi les méthodes d'étude de l'état solide. Elle est, dans son principe, la méthode la plus directe pour l'étude des électrons dans les bandes de valence et de conductibilité.

Mécanismes d'émission et d'absorption X. — Les mécanismes d'émission et d'absorption de rayons X dans un solide sont schématisés dans les figures 1 et 2. Dans la première, un électron d'un niveau profond A est expulsé hors de l'atome, par exemple par bombardement cathodique.

Les transitions du type B → A donnant naissance à des raies spectrales « fines » peuvent être classées comme des transitions atomiques internes et sont très fréquentes dans la spectrographie X ; elles ne seront pas considérées dans ce travail. Nous ne nous intéresserons qu'aux transitions du type C → A. L'énergie de la distribution C est comprise entre deux limites E_0 et $E_0 + \Delta E$; la bande émise aura donc une fréquence comprise entre ν_0 et $\nu_0 + \Delta\nu$. La courbe d'émission traduira alors les caractéristiques de la courbe de densité des états N(E) pour la bande occupée C. Dans le processus d'absorption, l'électron excité peut aller dans les niveaux inoccupés tels que ceux montrés dans

[1] Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences physiques et soutenue le 28 avril 1958 devant la Commission d'examen.

la figure 2. La courbe d'absorption indiquera ainsi la distribution des états de ces niveaux vides.

Dans le dépouillement des courbes d'émission et d'absorption expérimentales, on rencontre quelques difficultés théoriques sérieuses.

a) L'intensité émise (ou le coefficient d'absorption) est proportionnelle au produit de la densité des états d'énergie N(E) par la probabilité de transition P(E). On ne peut donc connaître rigoureusement la distribution des états occupés et inoccupés sans déterminer P(E). Les calculs des probabilités de telles transitions dans les solides sont extrêmement complexes et n'ont pas été effectués. On peut, tout de même, estimer grossièrement les probabilités de transition relatives à l'aide des règles de sélection. Mais beaucoup de fonctions d'onde pour les états en question dans l'émission ou dans l'absorption doivent être généralement plus ou moins hybridées. Malgré cela, une analyse systématique des bandes d'émission et d'absorption X peut apporter des

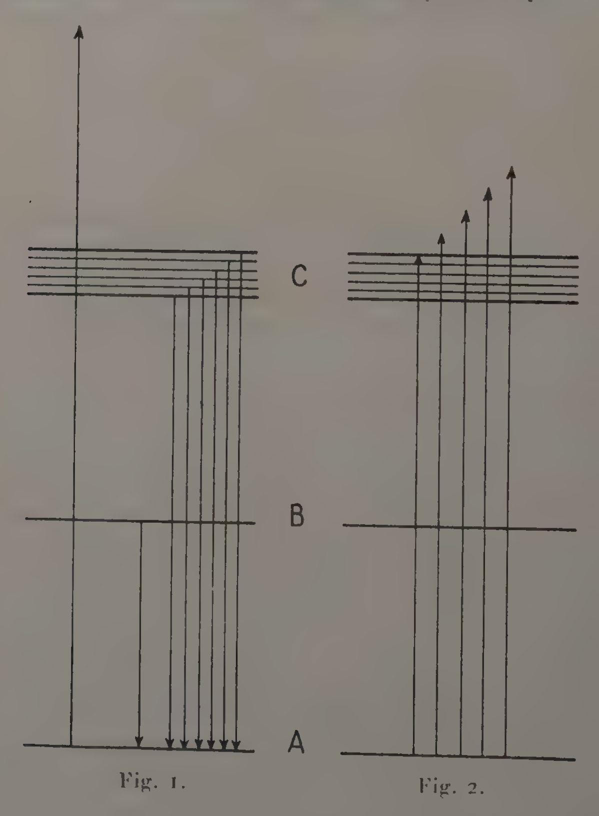


Fig. 1. Fig. 2.

nformations directes intéressantes sur l'allure du comportement le N(E) dans les solides. Elle peut indiquer, par exemple, la décompo-ition de N(E) par rapport à des fonctions d'onde ayant un caractère *s*, *p*, *d* ou *f* dominant.

b) Le problème des mécanismes mêmes de l'émission et de l'absorp-ion, dont la solution serait nécessaire pour nous dire exactement ce que ious mesurons, est loin d'être résolu.

Le cas de l'absorption X dans les gaz monoatomiques a été traité par L. G. Parratt (66). La décomposition de la courbe globale expérimentale l'absorption K de l'argon est faite par cet auteur en envisageant les raies d'absorption de « résonance » correspondant à des transitions vers es niveaux atomiques discrets, à l'aide des valeurs connues des termes spectraux du potassium, auxquels sont identifiés les niveaux extérieurs le l'argon ionisé en couche K. G. Brogren (8) a étendu ce travail aux autres gaz rares.

Mais le problème de l'émission et de l'absorption X dans les solides n'est pas aussi simple que dans les gaz monoatomiques où l'atome est ibre. On peut s'attendre à ce que les formes des bandes d'émission et les discontinuités d'absorption soient différentes dans le cas des solides et des gaz J. A. Soules et C. H. Shaw (82) ont ainsi récemment mon-ré que la forme de la discontinuité K de l'argon solide est très diffé-rente de celle donnée par Parratt pour l'argon gazeux.

F. K. Richtmyer, S. W. Barnes et E. Ramberg (70) ont calculé la orme de la courbe d'absorption pour un solide idéalisé à l'aide de la héorie de V. Weisskopf et E. Wigner (84) (85) sur la forme des raies pectrales.

Y. Cauchois et N. F. Mott (24) ont discuté la forme d'absorption X lans les solides non-métalliques en supposant l'existence de niveaux iés du genre des « excitons » sous la bande de conductibilité. Cette dée a été élaborée pour les métaux par J. Friedel (32). Selon lui, la ormation de tels niveaux peut être provoquée, entre autres, par une imple ionisation dans une couche profonde de l'atome. Ces niveaux eraient immédiatement remplis par des électrons de conductibilité.

En admettant des relations énergétiques simples pour les états liés, 'riedel a obtenu un bon accord quantitatif entre les fréquences 'absorption X et les données fournies par la spectroscopie optique pour e lithium et pour quelques autres métaux légers, mais il semble très ifficile de généraliser la théorie de Friedel à des éléments lourds. En ait, l'état actuel des travaux théoriques laisse le mécanisme d'émis-ion et d'absorption X dans l'obscurité. L'interprétation physique des andes d'émission et des discontinuités d'absorption obtenues expéri-nentalement devient donc difficile.

Orientation générale du présent travail. — Le comportemen des électrons d et s dans les bandes des métaux nobles et des métau de transition est très intéressant.

Nous avons étudié les spectres d'absorption L et M de l'or pur et le spectres K et L du palladium pur. L'étude des alliages Au-Pd deva aussi être intéressante du point de vue du remplissage progressif de trous dans la bande $4d$ du palladium par des électrons $6s$ de l'or. En c qui concerne les spectres d'absorption des alliages, nous avons étudi seulement les spectres L de l'or et K du palladium ; il n'a pas été pos sible d'étudier les spectres M de l'or et les spectres L du palladiun dans les alliages à cause de la difficulté de trouver des écrans absor bants convenables.

Les émissions les plus intéressantes à étudier sont $L\beta_5$ de l'or ($2p_{3/2}$ 5 à 1 038,32 u. X) et $L\beta_2$ du palladium ($2p_{3/2}$ $4d$ à 3 900,8 u. X). Le raies $L\gamma_6$ de l'or ($2p_{1/2}$ $5d$ à 901,17 u. X) et $L\gamma_1$ du palladium ($2p_{1/2}$ $4d$ 3 716,9 u. X) ne sont pas très faibles, mais l'étude de leur forme es gênée par la proximité respectivement de la raie $L\gamma_2$ de l'or et d l'absorption L_{III} de l'argent dans le film. Les autres raies sont tro faibles pour être analysées. Nous avons donc entrepris l'étude de bandes $L\beta_5$ de l'or et $L\beta_2$ du palladium pour les métaux purs et pou quelques alliages Au-Pd.

Dans ce travail, nous avons essayé de déterminer les coefficient d'absorption du palladium et de l'or et nous avons présenté les discon tinuités L_{III} de ces métaux en courbes de variation de ces coefficient d'absorption. Les bandes d'émission $L\beta_2$ et $L\beta_5$ ont été obtenues e courbes d'intensité. Les autres résultats ont été obtenus simplement à l'aide des courbes microphotométriques.

Techniques expérimentales.

Section 1. — Obtention des spectres X.

A) **Domaine spectral.** — Nos études concernent deux régions spec trales :

a) Région des rayons X durs ou moyens ; spectrographie dans l'air C'est dans cette région que se situent les spectres K du palladium e L de l'or.

b) Région des rayons X mous (au-delà d'environ 2,5 Å), spectrogra phie sous vide. C'est dans ce domaine que l'on trouve les spectres L du palladium et M de l'or.

Les appareils pour ces deux types d'études ont été construits au Laboratoire de Chimie physique par Mlle Y. Cauchois. Nous rappelerons ici seulement les aspects les plus importants de leur construction t de leur utilisation.

B) **Dispositif expérimental I (rayons durs).** — Le tube à rayons X st un tube démontable (43), très commode pour ce travail où l'on a ouvent besoin de changer les anticathodes pour des poses différentes ffectuées sur un même cliché. L'isolant est un cylindre de verre pyrex. ,es pastilles d'or métallique ou d'alliages dont on veut étudier les specres d'émission sont soudées sur les anticathodes.

Le spectrographe que nous avons utilisé est un spectrographe à focaisation par transmission, de diamètre 40 cm, dû à Mlle Cauchois (9) 10). Nous avons employé des cristaux de mica et, selon les cas, les éflexions 100, $\bar{2}01$ et $\bar{4}02$. En effet, des cristaux de mica très soigneuement choisis et courbés permettent d'obtenir dans cette région une onne dispersion et des raies beaucoup plus fines que celles fournies nême par des quartz.

Les spectres ont été photographiés sur des plaques Superfulgur Anti-Halo) Guilleminot.

C) **Dispositif expérimental II (rayons mous).** — L'appareil est le pectrographe « universel » sous vide de Mlle Cauchois (14), employé i selon le principe de focalisation par réflexion de H. H. Johann (44). on diamètre est de 25 cm.

Selon le cas, nous avons étudié les spectres soit avec un cristal de uartz ayant subi la taille de Curie en utilisant les plans (11$\bar{2}$0), soit vec un autre cristal de quartz taillé parallèlement à la face en utilisant s plans (10$\bar{1}$0) [1].

Les spectres sont photographiés sur des films Kodak Difrax, sans ircouche, sensibles à l'ultra-violet. Bien que ces films ne soient pas pécialement fabriqués pour les rayons X mous, ils conviennent cependant beaucoup mieux dans cette région spectrale que les émulsions péciales ou les émulsions nucléaires, comme l'a montré Mlle Cauchois.

D) **Conditions optima d'obtention des spectres.** — Pour obtenir bons spectres avec les appareils des deux types précédemment crits, il est nécessaire de réaliser les conditions suivantes :

[1] Quelques clichés des discontinuités M_{IV} et M_V de l'or ont été pris par lle Cauchois, avec un cristal de gypse (2e ordre) et avec un cristal de mica e ordre). Mlle Cauchois m'a prêté très aimablement ces clichés pour leur pouillement.

a) Dans les travaux antérieurs en spectroscopie X, on a habituellement utilisé des *tensions d'excitation* largement supérieures à celles nécessaires pour ioniser les niveaux en jeu. Or, une tension trop élevée appliquée sur le tube peut masquer considérablement les formes des bandes d'émission et d'absorption. Dans le cas des bandes d'émission une tension très grande peut produire une importante absorption propre dans l'anticathode ; nous reviendrons plus loin sur ce point. Dans le cas des spectres d'absorption une tension trop grande produit des rayonnements de longueurs d'onde plus courtes que celles à l'étude dont la réflexion en différents ordres supérieurs se superpose au spectre à observer comme un fond continu parasite.

A. Sandström (75) a montré qu'on obtient, en général, de bons spectres avec des tensions de l'ordre de 1,5 fois les potentiels d'excitation des niveaux en question. Les valeurs de ces potentiels ont été relevées dans deux articles de Mlle Cauchois (15) (20). Ainsi pour les spectres d'émission et d'absorption L_{III} de l'or la tension a été maintenue à $11\,915 \times 1{,}5 \simeq 18\,000$ volts et pour les spectres d'émission et d'absorption L_{III} du palladium à $3\,172 \times 1{,}5 \simeq 4\,800$ volts.

b) Les *temps de pose* pour obtenir les meilleurs clichés sont très variables d'un cas d'expérience à l'autre (de la minute à quelques heures) et peuvent être estimés expérimentalement. Nous avons fait plusieurs clichés du même spectre avec des noircissements différents.

c) Nous avons encadré, en général, les bandes d'émission et d'absorption à mesurer par des raies de références dont les longueurs d'onde doivent être connues avec précision.

Les longueurs d'onde adoptées sont celles des tables de constantes de Y. Cauchois et H. Hulubei (22).

d) Pour chaque discontinuité d'absorption et chaque type d'étude, il existe une *épaisseur « optimum » d'écran absorbant* qui donne un contraste maximum à la discontinuité. A. Sandström (74) a donné :

$$m = 2{,}3\,\frac{\log \mu_1' - \log \mu_2'}{\mu_1' - \mu_2'}$$

pour la masse m de l'élément absorbant en gm/cm² de l'écran ; μ_1' et μ_2' sont les coefficients d'absorption massiques respectivement du côté des courtes et des grandes longueurs d'onde de la discontinuité. Pour les écrans homogènes, on peut calculer à partir de m l'épaisseur centimétrique « optimum ». Les coefficients d'absorption sont calculables à partir des courbes de E. Jönsson (47).

Mais une valeur d'épaisseur « optimum » ainsi calculée ne donne pas nécessairement le meilleur contraste sur le cliché, ni les conditions les plus satisfaisantes pour les dépouillements photométriques. En pratique

l faut toujours essayer plusieurs écrans d'épaisseurs différentes pour obtenir chaque discontinuité. Le tableau I donne les valeurs des épaisseurs des écrans calculées par la formule de Sandström et celles que nous avons utilisées dans ce travail. Pour chaque discontinuité nous avons pris plusieurs spectres avec des épaisseurs d'écrans différentes et avec des temps de pose différents. Nous discuterons encore l'effet des épaisseurs des écrans sur les formes des discontinuités d'absorption dans le chapitre IV.

Nous avons utilisé comme écrans pour les spectres K du palladium et L de l'or des feuilles laminées de palladium pur, d'or pur et de

TABLEAU I

Discontinuité	Epaisseurs calculées d'après (74)	Epaisseurs utilisées
Abs. L_I de l'or pur	3 μ	3-12 μ
Abs. L_{II} de l'or pur	3 μ	»
Abs. L_{III} de l'or pur	4 μ	»
Abs. L_I, L_{II} et L_{III} de l'or dans les alliages Au-Pd	—	10-30 μ
Abs. M_{III} de l'or pur.	0,3 μ	0,2-0,5 μ
Abs. M_{IV} de l'or pur	0,2 μ	»
Abs. M_V de l'or pur	0,4 μ	»
Abs. K du palladium pur	30 μ	10-60 μ
Abs. K du palladium dans les alliages Pd-Au.	—	10-60 μ
Abs. L_I du palladium pur	0,6 μ	0,4-0,9 μ
Abs. L_{II} du palladium pur	0,6 μ	0,4-4 μ
Abs. L_{III} du palladium pur	0,9 μ	0,04-4 μ

uelques alliages Au-Pd. Pour la spectrographie sous vide, il faut des crans relativement très minces. Nous avons donc utilisé dans cette égion des feuilles d'or battu et des couches d'or et de palladium évaporées sous vide. L'évaporation était effectuée sur des feuilles d'aluminium battu pour l'or et sur des lames de béryllium pour le palladium.

Section 2. — Dépouillement et analyse des spectres.

E) **Enregistrements microphotométriques.** — Nous avons utilisé n microphotomètre de Moll modifié au laboratoire, en particulier par ubstitution d'une cellule photo-électrique et d'un amplificateur au hermocouple originel. Ces modifications du microphotomètre de Moll ui donnent une grande sensibilité. Cet appareil nous a permis des nregistrements avec les grandissements 7 à 50.

Il possède plusieurs vitesses d'exploration. Nous avons vérifié que les formes des bandes d'émission ou d'absorption ne changent pas sensiblement avec la vitesse ; nous avons cependant utilisé une vitesse pas trop élevée.

F) **Déterminations des longueurs d'onde.** — Dans la région des rayons durs, la dispersion ne change pas beaucoup d'un point à l'autre du cliché et l'on fait les calculs de longueur d'onde avec la méthode d'interpolation linéaire. Mais dans la région des rayons X mous la dispersion varie fortement et nous avons utilisé la formule de P. Haglund (38), déduite de la géométrie du spectrographe.

G) **Dispersion.** — La dispersion d'un spectrographe à focalisation est donnée par :

$$\delta\lambda = \frac{\lambda}{R \operatorname{tg} \Phi}$$

où R est le rayon de courbure du cristal.

Ainsi, dans la région L_{III} de l'or avec le cristal mica $(\bar{2}01)$ en premier ordre et en deuxième ordre nous avons respectivement une dispersion de 12,99 u. X/mm et 6,10 u. X/mm sur des plaques originales. Sur les microphotogrammes de grandissement 50, la dispersion devient 0,26 u. X/mm et 0,12 u. X/mm, ce qui correspond à 3,0 eV/mm et 1,4 eV/mm environ. Le calcul dans la région L_{III} du palladium donne sur les clichés originaux une dispersion respectivement de 11,88 u. X/mm et 6,70 u. X/mm en premier ordre avec le cristal quartz taille Curie et en deuxième ordre avec le quartz taille parallèle à la face. Sur les enregistrements microphotométriques de grandissement 7, elle devient 1,70 u. X/mm et 0,96 u. X/mm, correspondant à environ 1,4 eV/mm et 0,8 eV/mm.

H) **Résolution.** — Selon S. K. Allison (1), le pouvoir de résolution maximum théorique qui peut être atteint avec le spectromètre à deux cristaux est $\sqrt{2}$ fois plus grand que celui susceptible d'être obtenu avec un dispositif à cristal unique. Il faut noter ici que les calculs théoriques de Allison sont valables pour les cristaux plans seulement. Les calculs pour le pouvoir de résolution des cristaux courbés n'ont pas été faits jusqu'à maintenant. Cependant, le pouvoir de résolution d'un appareil doit être jugé par les résultats obtenus en pratique. Presque tous les chercheurs américains travaillant avec le spectromètre à deux cristaux ont insisté longuement sur les qualités de cet appareil dans leurs articles. Malgré cela, dans une étude systématique des largeurs de raies dans les spectres X, B. G. Gokhale (36) a montré que la résolution obtenue avec un spectrographe à cristal courbé pouvait être bien meilleure que celle fournie par la méthode des deux cristaux.

Dans ce travail, nous avons résolu quelques discontinuités comme L

e l'or et K du palladium, qui n'avaient pas été résolues par les chercheurs travaillant avec le spectromètre à deux cristaux. D'autre part, es largeurs non corrigées des raies d'émission obtenues ici sont de nême ordre que celles trouvées par eux.

L'un des avantages de notre méthode est qu'elle donne des courbes nicrophotométriques continues. Ceci diminue l'arbitraire dans la onstruction des courbes par points et l'on peut être plus sûr de la ésolution des structures.

I) **Sources d'erreurs et précision des mesures.** — Il est difficile l'estimer la précision des mesures dans les expériences physiques. Ceraines erreurs sont systématiques, tandis que d'autres sont accidentelles. Nous avons contrôlé que les erreurs systématiques qui résultent des liverses causes telles que la réfraction des rayons X par le cristal, la ariation de la température, etc., sont négligeables devant les erreurs le pointages.

En ce qui concerne les discontinuités d'absorption, les mesures de eurs longueurs d'onde doivent être, en principe, effectuées sur les ourbes de variation du coefficient d'absorption $\mu(\nu)$. Cependant, sous ertaines conditions, on peut mesurer les longueurs d'onde des discontinuités d'absorption directement sur les courbes microphotométriques, n appliquant la correction donnée par A. Laforgue (53) et par . Lemasson (55).

Nous avons trouvé que les corrections sont ici inférieures à l'erreur robable sur les mesures des discontinuités. En pratique, la plus grande ource d'erreurs dans les mesures des discontinuités d'absorption proient de la difficulté de situer le point d'inflexion sur les courbes microhotométriques. En général, les formes des discontinuités d'absorption ont compliquées ; parfois les discontinuités tombent en plusieurs chutes t parfois elles sont accompagnées de raies blanches ou de structures nes très proches. Ces complications rendent difficile la localisation onventionnelle des positions des discontinuités d'absorption.

Pour réduire l'incertitude des mesures et des erreurs accidentelles, ous avons fait un très grand nombre de pointés. Chaque raie ou disontinuité a été mesurée sur plusieurs microphotogrammes, obtenus à artir de plusieurs clichés de noircissements différents, mais toujours n se plaçant sur la partie rectiligne de la courbe caractéristique de la laque ou du film employé. Nous avons essayé d'évaluer l'amplitude e l'erreur commise sur le résultat final dans chaque cas, en divisant écart maximum observé entre les diverses mesures par $\sqrt{n}$, où n est e nombre de mesures sur lesquelles porte la valeur moyenne.

J) **Obtention des courbes $I(\nu)$ et $\mu(\nu)$.** — Les intensités des rayons X e sont pas données directement sur nos enregistrements microphoto-

métriques, mais elles peuvent être obtenues lorsque la courbe d'étall nage des films ou des plaques employés est exactement connue.

Nous avons tracé cette courbe pour les plaques Superfulgur (a halo) Guilleminot pour la longueur d'onde de la raie $L\beta_5$ de l'or (10 32 u. X). Nous trouvons qu'elle est linéaire pour les densités compri entre 0,1 et 0,8 ; ainsi dans cette région, la densité est proportionn à l'intensité du rayonnement.

Une courbe d'étalonnage analogue a été tracée pour les films Ko Difrax par Mme C. Bonnelle [1] pour la longueur d'onde de la raie l du rhodium (4 122,2 u. X). Sur cette courbe, la densité est linéa de 0,05 à 0,5. Bien que nos longueurs d'onde ne soient pas rigoureu ment les mêmes, on peut croire que les limites de linéarité ne chan ront pas beaucoup d'une longueur d'onde à l'autre dans une mê région spectrale et nous avons admis ses résultats pour la région L palladium.

Coefficients d'absorption. — Pour calculer les coefficients d'abso tion on prend deux spectres, l'un sans écran absorbant et l'autre a écran, dans les mêmes conditions expérimentales. Soit t_1 et t_2 les tem de pose des deux spectres. Pour une certaine longueur d'onde sur les de clichés nous avons, en tenant compte de la loi de Bunsen et Roscoe (6

$$I_1 t_1 \propto d_1 = -\log_{10}\left(\frac{\mathfrak{I}}{\mathfrak{I}_0}\right)_1 \quad \text{pour le spectre d'absorption}$$

et :

$$I_2 t_2 \propto d_2 = -\log_{10}\left(\frac{\mathfrak{I}}{\mathfrak{I}_0}\right)_2 \quad \text{pour le fond continu.}$$

où :

$\mathfrak{I}$ = intensité lumineuse traversant une région du cliché impressio aux rayons X ;

$\mathfrak{I}_0$ = intensité lumineuse traversant une région du cliché non impr sionné aux rayons X ;

d_1 et d_2 représentent des densités optiques.

Donc :

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{t_2}{t_1} \times \frac{\log_{10}(\mathfrak{I}/\mathfrak{I}_0)_1}{\log_{10}(\mathfrak{I}/\mathfrak{I}_0)_2}.$$

On peut calculer à l'aide de la loi exponentielle le coeffici d'absorption pour chaque longueur d'onde connaissant la valeur rapport I_1/I_2.

En pratique, il est très difficile d'obtenir les coefficients d'absorpti par cette méthode pour des discontinuités pour lesquelles le sa d'absorption est faible. Nous avons tracé les courbes de coefficien d'absorption seulement pour les discontinuités L_{III} du palladium et l'or.

[1] Résultats obligeamment communiqués par l'auteur avant publicatio

Spectres de l'or.

Section 1. — Résultats expérimentaux.

A) **Discontinuités d'absorption.** — Afin d'établir la forme des discontinuités d'absorption L de l'or, nous avons effectué plusieurs enregistrements au grandissement 50. Les courbes moyennes, déduites des microphotogrammes après élimination des détails fortuits, sont présentées dans les figures 3, 4 et 5.

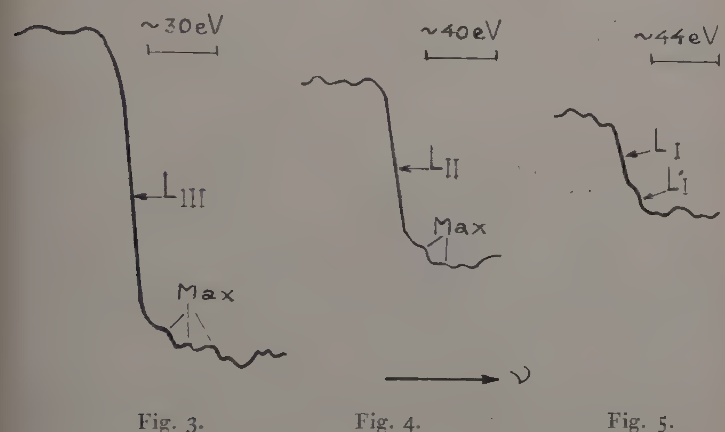


Fig. 3. Fig. 4. Fig. 5.

Nous avons trouvé que la discontinuité L_I de l'or se décompose en deux chutes. C'est la première fois qu'elle a été résolue. F. K. Richtmyer, S. W. Barnes et E. Ramberg, qui ont donné les formes des trois discontinuités d'absorption L de l'or avec un spectromètre à deux cristaux, l'avaient tenue pour simple. Il a été montré par J. A. Bearden et T. M. Snyder (4) que les discontinuités L_I du tungstène et du platine tombent en deux temps. De même D. Coster et H. de Lang (26) ont établi que les discontinuités L_I du tungstène et du tantale se décomposent en deux chutes.

Les formes des discontinuités L_{II} et L_{III} que nous avons obtenues ressemblent assez bien à celles données par Richtmer, Barnes et Ramberg. Du côté des courtes longueurs d'onde des discontinuités principales, on trouve deux maxima qui en compliquent la forme.

Les mesures des discontinuités figurent dans le tableau II à côté des mesures antérieures de Mlle Y. Cauchois (11). On voit que la concor-

dance entre les valeurs obtenues dans ce travail et celles données Mlle Cauchois pour les discontinuités L_{II} et L_{III} est bonne, compte t de la précision des mesures. La valeur de L_I donnée par Mlle C chois est à peu près la moyenne de nos valeurs de L_I et L'_I. La dista entre les deux chutes L_I et L'_I est d'environ 10 eV.

TABLEAU II

Discontinuité		λ(u. X)	ν/R	E (eV)
D'après Mlle Cauchois	L_I	861,63	1 057,61	—
	L_{II}	900,74	1 011,69	—
	L_{III}	1 037,84	878,04	—
L'auteur	L'_I	861,35 ± 0,08	1 057,96	14 361 7 ± 1,4
	L_I	861,97 ± 0,08	1 057,19	14 351,4 ± 1,4
	L_{II}	900,70 ± 0,04	1 011,73	13 734,3 ± 0,7
	L_{III}	1 037,86 ± 0,04	878,03	11 919,2 ± 0,5

Dans le tableau III sont indiquées, à ± 1,5 eV près, les distan des structures proches des discontinuités L_{II} et L_{III} aux points d'i flexion des chutes principales.

TABLEAU III

Structure	dcV	
	L_{II}	L_{III}
Min..	9,8	10,0
Max. I	11,6	12,8
Min..	23,2	20,0
Max. II.	27,8	24,5
Min..	35,5	31,3

B) **Structures lointaines des discontinuités L.** — Afin d'étud les structures lointaines des discontinuités, dites « structures Kronig », nous avons pris quelques spectres en utilisant les plans (1 du mica. On obtient, en général, avec ces plans de très jolies structu d'absorption mais la forme d'une discontinuité n'est pas aussi b résolue dans cette réflexion qu'avec ($\bar{2}01$). Par conséquent, on ne voit

rès bien sur ces clichés les structures fines proches trouvées pour les iiscontinuités L_{II} et L_{III} avec les plans $(\bar{2}01)$.

La figure 6 montre ces structures lointaines. Pour l'absorption L_{III} elles s'étendent jusqu'à 300 eV, pour L_{II} jusqu'à 200 eV et pour L_I usqu'à 100 eV seulement. Il est difficile de voir les structures des liscontinuités L_I et L_{II} aux grandes distances, parce que ces structures s'estompent progressivement.

Les mesures précises des structures sont difficiles à cause des fluctua-

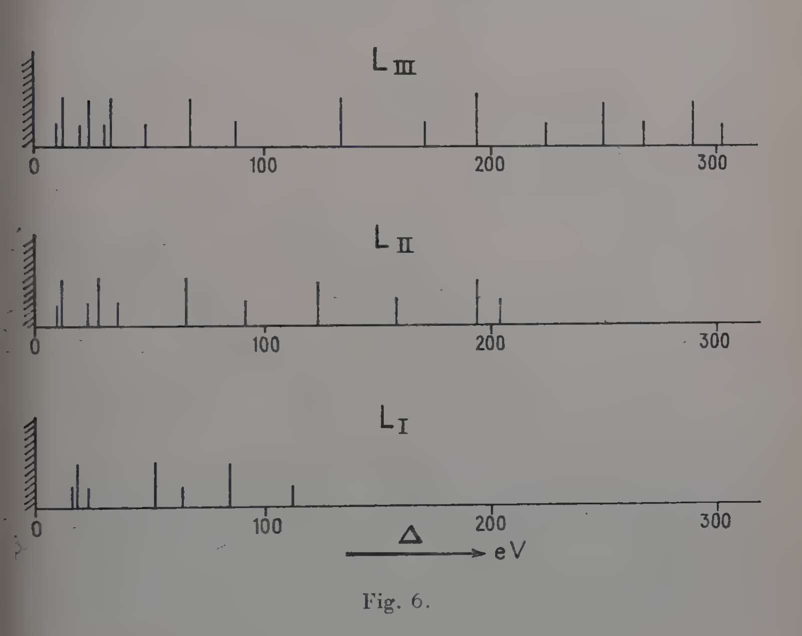


Fig. 6.

ions dues aux grains de la plaque photographique. Nous avons représenté dans la figure 6 leurs positions approximatives par rapport à chaque discontinuité principale. Les grands traits dans cette figure ndiquent les positions des maxima et les petits traits celles des minima d'intensité transmise. Nous avons aussi inclus dans cette représentation es structures proches des discontinuités données dans le tableau III. J. Veldkamp (83), qui avait étudié l'ensemble des structures d'absorption L de l'or, n'a pas donné celles qui sont très voisines des discontinuités. Pour les structures lointaines, la concordance entre nos mesures et celles de Veldkamp paraît assez bonne. On notera que les positions des structures des discontinuités L_{II} et L_{III} concordent entre elles, mais que celles de la discontinuité L_I sont très différentes.

C) **Discontinuités d'absorption M.** — Les figures 7, 8 e
montrent respectivement les formes des discontinuités M_{III}, M_{IV} et
de l'or obtenues à partir de plusieurs courbes microphotométriq
Les sauts d'absorption M_{I} et M_{II} étant très peu marqués, il n'a pas
possible d'étudier les discontinuités correspondantes. Une mesure de
discontinuité M_{I} de l'or a été publiée par un seul auteur (45) et la
continuité M_{II} n'a jamais été mesurée.

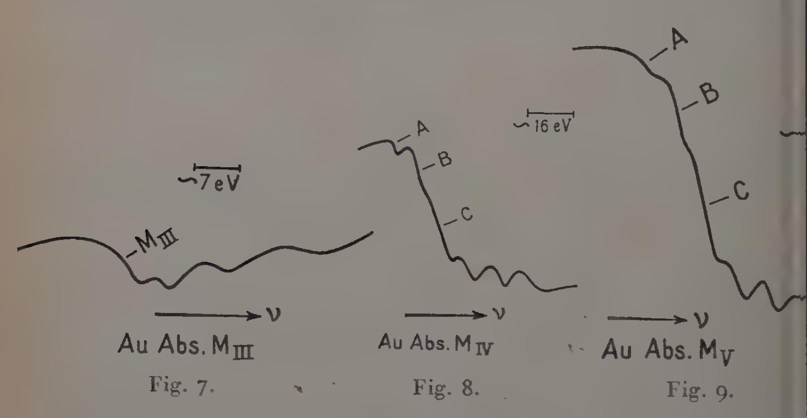


Fig. 7. Fig. 8. Fig. 9.

La forme de la discontinuité M_{III} ressemble à celles des discontin
tés L_{II} et L_{III} ; les discontinuités M_{IV} et M_{V} se décomposent en trois c
tes successives A, B et C. Les mesures des discontinuités, à ± 1 u.
près, sont données dans le tableau IV.

Du côté des grandes énergies, nous trouvons des structures d'abso
tion pour chacune de ces discontinuités. Les distances de ces structu
ont été mesurées en électron-volts, à ± 1,5 eV près, par rapport a
discontinuités principales. Nous comparons dans le tableau V

Tableau IV

Discontinuité		λ(u. X)	ν/R	E (eV)
M_{III}		4 509 ± 1	202,10	2 743,5 ± 0,6
M_{IV}	A.	5 363 ± 1	169,92	2 306,6 ± 0,4
	B.	5 340 ± 1	170,65	2 316,6 ± 0,4
	C.	5 321 ± 1	171,26	2 324,8 ± 0,4
M_{V}	A.	5 572 ± 1	163,54	2 220,1 ± 0,4
	B.	5 545 ± 1	164,34	2 230,9 ± 0,4
	C.	5 521 ± 1	165,06	2 040,6 ± 0,4

maxima et minima de M_{III} avec ceux de L_{III}. L'accord obtenu pour la position des deux dernières structures est remarquable, compte tenu de la précision de ces mesures Nous n'avons pas pu observer le premier maximum prévisible sur la discontinuité L_{III}, à cause de la dispersion relativement mauvaise dans cette région. Dans le tableau VI sont indiquées les distances des maxima et des minima des discontinuités M_{IV} et M_{V} à partir des points C, points d'inflexion des chutes principales.

TABLEAU V

Structure	deV	
	L_{III}	M_{III}
Min. . . .	—	2,9
Max. I. . .	—	6,2
Min. . . .	10,0	8,4
Max. II . .	12,8	12,8
Min. . . .	20,0	17,7
Max. III . .	24,5	23,8
Min. . . .	31,3	31,2

TABLEAU VI

Structure	deV	
	M_{IV}	M_{V}
Min. . . .	4,6	5,4
Max. I. . .	6,7	7,4
Min. . . .	13,6	13,1
Max. II . .	19,2	17,4
Min. . . .	23,6	24,3
Max. III . .	32,3	30,6
Min. . . .	36,6	38,0

Notons que, parmi les travaux antérieurs, seul celui de W. Polaczek (68) indique la forme de la discontinuité M_{V} de l'or et uniquement de M_{V}. Bien que cet auteur indique que M_{V} tombe en trois temps, il n'a pas signalé la structure fine de la discontinuité vers les grandes énergies. De plus, un décalage considérable apparaît entre nos mesures et celles de cet auteur. Il n'est pas possible de comparer nos mesures de M_{IV} et M_{V} avec celles des autres auteurs, parce que ceux-ci n'ont donné qu'une seule valeur pour chacune de ces discontinuités. En ce qui concerne la discontinuité M_{III}, notre valeur concorde bien avec celle indiquée par E. Lindberg (56) ($\lambda = 4508$ u. X), mais ne s'accorde pas avec les mesures de A. J. M. Johnson et de P. Krafft (49).

D) **Bande d'émission** $L\beta_5$. — Nous trouvons que la bande $L\beta_5$ comporte des singularités vers les petites et vers les grandes longueurs d'onde. Du côté des grandes énergies, les singularités sont très probablement causées par ses satellites ; nous parlerons plus tard de la structure fine du côté des petites énergies. On observe aussi que le fond continu des deux côtés de la raie n'est pas au même niveau ; Richtmyer, Barnes et Ramberg trouvent aussi que le fond continu des deux côtés de la raie $L\beta_5$ est à des niveaux différents, mais ils n'ont donné

aucune structure fine de la raie. Nous indiquons dans le tableau les mesures de la raie $L\beta_5$ de l'or et de ses satellites, à côté de mesure antérieure de Mlle Cauchois (11).

TABLEAU VII

Raie		λ (u. X)	ν/R	E (eV)
D'après Mlle Cauchois	$L\beta_5$ . . .	1 038,32	877,64	—
L'auteur	$L\beta_5$ . . .	1 038,33 ± 0,02	877,63	11 913,8 ± 0,[illegible]
	Satellite I .	1 037,0 ± 0,1	878,8	11 929 ± 1,[illegible]
	Satellite II .	1 036,4 ± 0,1	879,3	11 936 ± 1,[illegible]
	Satellite III .	1 035,7 ± 0,1	879,9	11 944 ± 1,[illegible]
	Satellite IV .	1 034,7 ± 0,1	880,7	11 956 ± 1,[illegible]

Notre mesure du sommet de la bande s'accorde très bien avec valeur de Mlle Cauchois. A notre connaissance, les satellites tr proches de la raie $L\beta_5$ de l'or que nous avons observés n'ont pas mesurés dans les travaux antérieurs. Cependant Mlle Cauchois (13 trouvé une raie ($\lambda = 1\,036{,}68$ u. X) dans le spectre d'émission L l'or, qui a été interprétée soit comme la transition L_{III} P, soit com un satellite. Elle pourrait correspondre aux satellites I et II non résol Deux satellites $L\beta_5^{I}$ ($\lambda = 1\,032{,}00$ u.X) et $L\beta_5^{II}$ ($\lambda = 1\,030{,}37$ u.X) o sont un peu plus loin de la raie $L\beta_5$ ont aussi été signalés p Mlle Cauchois (12).

Les satellites $L\beta_5^{I}$ et $L\beta_5^{II}$ ont été interprétés par Mlle Cauchois supposant l'ionisation multiple dans l'atome ; ces satellites correspo draient aux transitions $2p3d$ - $3d5d$. Nous ne nous intéressons p directement aux problèmes des satellites dans ce travail ; les satelli observés par nous peuvent provenir de l'ionisation simultanée dans couches N de l'or.

Notons, enfin, que la distance entre le sommet de la bande d'émissi et le point d'inflexion de la discontinuité L_{III} est environ 5 eV.

E) **Distribution d'intensité dans la bande** $L\beta_5$. — Nous avo obtenu plusieurs courbes de distribution d'intensité de la bande L afin d'étudier sa forme et de déterminer sa largeur. Nous indiqu l'une de ces courbes dans la figure 10. On voit bien que les intensités fond continu des deux côtés de la bande ne sont pas identiques. L'inte sité du côté des grandes énergies est abaissée à cause de l'absorpti propre dans l'anticathode. Le phénomène de l'absorption propre da

anticathode est bien connu depuis longtemps (25), mais H. P. Hanson t J. Herrera (39) ont tout récemment examiné ce problème en détail our quelques émissions correspondant à des transitions provenant des ouches électroniques extérieures dans le cas de certains métaux. Ces uteurs ont repris les travaux effectués par J. A. Bearden et H. Shaw (3) et par W. W. Beeman et H. Friedman (5) et ont

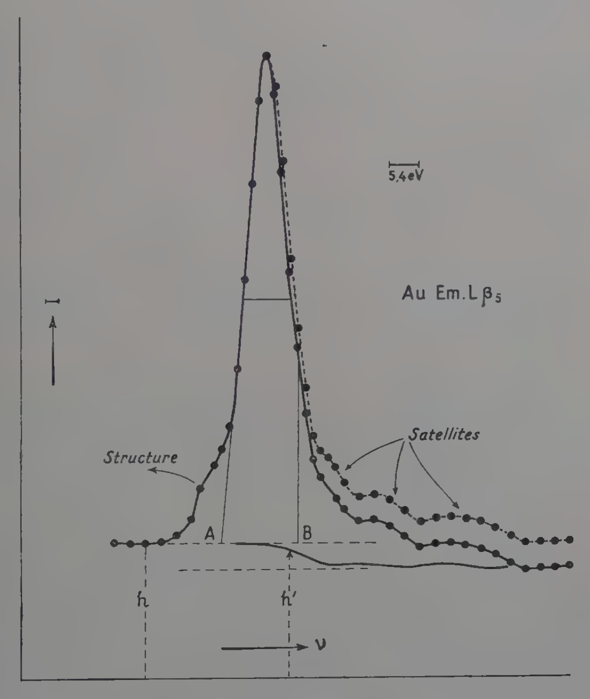


Fig. 10.

émontré que cette absorption propre peut modifier beaucoup la forme e la bande d'émission, en particulier sa largeur et son degré d'asy- iétrie.

Afin de diminuer l'effet de l'absorption propre, nous avons étudié s spectres avec une tension aussi basse que possible ; dans ce cas articulier 20 000 volts. Mais même ainsi, on n'évite pas complètement effet de l'absorption propre, ce qui est évident d'après la figure 10. En onnaissant la forme de la discontinuité d'absorption en question, il est ossible de corriger la courbe d'émission observée. Nous avons ajusté ans la figure 10 la forme de l'absorption L_{III} de l'or entre les deux iveaux du fond continu, en plaçant le point d'inflexion de L_{III} à 5 eV

du sommet d'émission et en tenant compte de la largeur de cette continuité. On peut alors corriger la courbe du côté des grandes én gies du maximum d'émission en multipliant la valeur de l'intensité chaque point par le facteur $\frac{h}{h'}$; h est l'intensité du fond continu du des petites énergies du maximum d'émission et h' varie avec la fo de la discontinuité d'absorption. On arrive ainsi à la courbe pointil On notera que la bande d'émission corrigée pour l'effet d'absorp propre dans l'anticathode devient un peu plus large. Par ailleurs, satellites paraissent plus intenses dans la courbe corrigée. Mais en cas les corrections ne sont pas ici aussi importantes que l'ont sign Hanson et Herrera.

F) **Largeur de la bande** $L\beta_5$. — Nous estimons que la largeur à hauteur de la bande $L\beta_5$, non corrigée pour l'absorption propre a que pour l'effet instrumental, est 0,77 u. X ± 0,02. Richtmyer, Ban et Ramberg trouvent la largeur à mi-hauteur non corrigée de c bande égale à 0,74 u. X. En considérant l'absorption propre dans l'a cathode, la largeur à mi-hauteur passe de 0,77 u. X à 0,82 u. X corr pondant à 9,18 eV ± 0,27.

A cette largeur apparente 9,2 eV nous devrions appliquer les cor tions d'effet instrumental. On sait que la largeur d'une raie X t qu'elle est obtenue par un appareil quelconque résulte de deux cor butions distinctes : la première est « la largeur vraie » et la deuxi est « la largeur instrumentale ».

Dans nos expériences, les élargissements peuvent provenir de ca diverses telles que la réflexion cristalline, les défauts de focalisation. erreurs de réglage ou de construction du spectrographe, les diffus parasites et les caractéristiques du microphotomètre. Mais parmi to ces causes d'élargissement, trois seulement paraissent importantes.

a) *Elargissement dû à la réflexion cristalline.* — A l'époque le travail a été effectué, on ne disposait pas d'expressions satisfaisan dans le cas des cristaux courbés, et les calculs des corrections relati la réflexion cristalline dans le cas des cristaux courbés n'ont pas effectués. On se rapportera en première approximation au calcul p le cas des cristaux plans. La formule qui donne cet élargissement selon C. G. Darwin (27) :

$$\Delta\Phi = 4\frac{|F|}{Z}.\delta \text{ cosèc } 2\Phi.\frac{1+\cos 2\Phi}{2}.$$

Dans cette expression Φ est l'angle de Bragg et F le facteur de st ture ou le pouvoir réflecteur équivalent des Z électrons de la ma élémentaire du cristal. D'autre part, δ est donné par :

$$\delta = \frac{ne^2\lambda^2}{2\pi mc^2} = 1 - \mu$$

ù e, λ, m et c ont la même signification habituelle et n est le nombre d'électrons par centimètre cube de cristal. Dans le cas du mica muscovite ([1]) nous avons $F/Z = \frac{220}{792}$, pour une réflexion de deuxième ordre sur les plans $(\bar{2}01)$. On trouve δ égal à $4{,}1 \cdot 10^{-6}$, on obtient ainsi l'élargissement dû à la réflexion cristalline pour la bande $L\beta_5$ de l'or : 0,14 eV.

Il faut noter que ce résultat serait valable pour un cristal parfait plan, lorsqu'on néglige l'absorption dans le cristal et pour un faisceau incident non polarisé.

b) *Elargissement dû à l'ouverture du cristal.* — En raison de l'ouverture du cristal, la mise au point sur le cercle de focalisation n'est pas parfaite et cela donne lieu à un élargissement de la raie. Selon Mlle Cauchois (9), cet élargissement est donné par :

$$\Delta L_2 = \frac{\theta^2}{8R} \operatorname{tg} (\Phi - \alpha)$$

où θ est l'ouverture linéaire utile du cristal, Φ *l'angle de Bragg*, α l'inclinaison des plans réticulaires et R le rayon de courbure du cristal.

Dans notre cas l'ouverture du cristal était ~ 9 mm. Nous avons ainsi : $\Delta L_2 \simeq 0{,}008$ mm $\simeq 0{,}54$ eV.

c) *Elargissement dû à la hauteur du cristal.* — La hauteur du cristal peut produire un élargissement d'une raie spectrale qui est, comme l'a montré Mlle Cauchois (10), donné par :

$$\Delta L_3 = \frac{h^2 \operatorname{tg} \Phi}{8R \cos^2 \Phi}$$

h étant la hauteur du cristal, dans notre cas ~ 10 mm. Cette formule est valable pour du rayonnement venant de toutes les directions. Pour une source à peu près linéaire perpendiculaire aux génératrices du cristal, comme c'est le cas ici elle surestime l'élargissement. Elle permet, tout de même, un calcul approché : $\Delta L_3 \simeq 0{,}011$ mm $\simeq 0{,}75$ eV.

Nous ne savons pas exactement comment appliquer ces corrections à la largeur apparente. Il faut trouver une fonction instrumentale plausible qui permettrait de rendre compte de la forme réelle de la raie. Si l'allure véritable de la raie correspond à une fonction $f(x)$ et si le spectrographe, en raison des diverses causes d'élargissement que nous venons de discuter, enregistre une raie de largeur propre négligeable sous une forme $g(x)$, on peut écrire pour la fonction de la raie telle qu'elle est enregistrée :

$$F(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(\xi) g(x - \xi) d\xi.$$

([1]) L'auteur remercie Mme M. Barlier pour les calculs de F/Z.

On ne connaît pas la forme de $g(x)$; on ne sait donc pas de qu façon chacune des causes d'élargissement contribue à l'élargissem total. Nous sommes donc obligés d'appliquer les corrections d' manière un peu arbitraire.

Or, selon Mlle Cauchois, dans presque tous les cas, l'élargissem dû à la hauteur du cristal recouvre celui dû à l'ouverture du cristal nous enlevons de la largeur apparente, 9,2 eV, les élargissem instrumentaux estimés, nous obtenons environ 8,3 eV, mais cette va n'a pas grand sens. La largeur corrigée donnée par Richtmyer, Bar et Ramberg est de 7,6 eV.

Nous trouvons que la bande $L\beta_5$ corrigée pour l'absorption pro est légèrement asymétrique ; elle est un peu plus large vers les gran énergies.

On définit habituellement l'indice d'asymétrie comme le rapport à hauteur de la largeur du côté des petites énergies du sommet d' raie à la largeur du côté des grandes énergies. Pour la bande $L\beta_5$ l'or cet indice d'asymétrie serait de 0,9. Notons que pour la transit analogue $L\beta_2$ de l'argent, L. G. Parratt (65) donne un indice d'asyı trie égal à 0,9.

G) **Largeur de la discontinuité** L_{III}. — Pour pouvoir obtenir largeur de la discontinuité L_{III}, nous avons calculé les coefficie d'absorption au voisinage de cette discontinuité. Les spectres ont étudiés par transmission avec les plans $(\bar{2}01)$ du mica, en utilisant réflexion en deuxième ordre. En nous plaçant dans la partie linéaire la courbe d'étalonnage de l'émulsion photographique de part et d'au de la discontinuité principale, nous sommes remontés aux valeurs coefficients d'absorption $\mu(\nu)$. Le spectre correspondant à la figure a été obtenu avec un écran absorbant d'or laminé d'épaisseur envi 3,5 microns. Comme il n'a pas été possible de mesurer avec une gran précision l'épaisseur de cet écran, les valeurs des coefficients d'abso tion ne sont pas très rigoureuses.

On voit que la forme générale de la discontinuité sur la courbe variation du coefficient d'absorption ressemble à celle que nous av donnée à partir des microphotogrammes (fig. 3). Nous retrouvons cette courbe les mêmes structures du côté des grandes énergies de discontinuité principale à des distances presque identiques à cel données dans le tableau III ; les maxima d'absorption correspond évidemment aux minima d'intensité transmise, donc aux minima de courbe microphotométrique.

Richtmyer, Barnes et Ramberg ont suggéré que la largeur d' niveau interne est donnée par la largeur de la discontinuité d'abso tion correspondante ; ils ont indiqué comment l'évaluer. En pratiq la détermination de la largeur d'une discontinuité comme L_{III} devi

fficile à cause des structures proches. Dans la figure 11, nous avons usté les courbes pointillées vers les grandes énergies d'après la forme la partie *a*I, I étant le milieu de la partie linéaire de la discontinuité servée ; I′ et I″ deviennent alors les points d'inflexion des courbes *ac* *ad*.

Malgré l'arbitraire de la méthode, nous mesurerons la largeur de la scontinuité L_{III}, comme l'ont fait Richtmyer, Barnes et Ramberg, à rtir de la courbe *ac*. La distance horizontale entre les points P et Q ués à 1/4 et 3/4 de la distance verticale entre *c* et *a* nous donne la

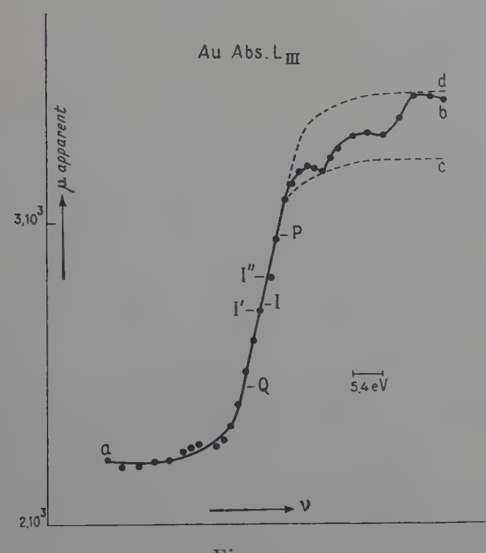


Fig. 11.

rgeur de la discontinuité. Nous trouvons ainsi la largeur non corrigée la discontinuité L_{III} égale à 5,40 eV ± 0.27. En appliquant les êmes corrections d'effet instrumental qui ont été évaluées dans le cas la bande d'émission $L\beta_5$, nous obtiendrions environ 4,5 eV. D'après chtmyer, Barnes et Ramberg, les largeurs, non corrigées et corrigées, cette discontinuité sont respectivement 5,1 et 4,4 eV.

Section 2. — Discussion.

H) **Schéma des transitions d'émission et d'absorption. —** Dans r, les états occupés les plus extérieurs sont les états 5*d* ($O_{IV, V}$), nplètement remplis par 10 électrons et l'état 6*s* (P_I) qui contient un

seul électron. La bande d'émission $L\beta_5$ du métal correspond à la t sition d'un électron de cette distribution extérieure élargie, vers l interne $2p_{3/2}$ (L_{III}).

On calcule habituellement les niveaux d'énergie des atomes lo en prenant la fréquence de la discontinuité d'absorption L_{III} co référence. Dans le cas des solides la fréquence de la discontinuité ne correspond pas à l'énergie de transfert de l'électron $2p_{3/2}$ à l'in mais probablement à son transfert vers un état inoccupé de la band conductibilité de symétrie convenable. On suppose généralement les éléments lourds, d'après le travail de Richtmyer, Barnes et Ramb que la discontinuité d'absorption L_{III} représente une transition ver état juste au-dessus de la limite de Fermi. Dans le cas de l'or, paraît vraisemblable parce que la surface de Fermi dans les mé nobles doit avoir, selon J. Friedel (33), la symétrie *d* à caus l'hybridation des états 5*d* et 6*sp*. Nous admettrons donc que l'abs tion L_{III} dans l'or représente la transition d'absorption d'un tron $2p^{3/2}$ vers la limite de Fermi.

Nous comparons dans le tableau VIII les énergies des discontin d'absorption obtenues expérimentalement dans ce travail avec valeurs des niveaux d'énergie correspondants de l'or, calculées Mlle Y. Cauchois (15) à l'aide de l'absorption L_{III} et des d'émission.

On voit que les différences ΔE entre les énergies des absorp observées et les niveaux d'énergie correspondants calculés sont négli

Tableau VIII

Energie de l'absorption (eV)		Niveau d'énergie (eV)		ΔE
L'_I	14 361,7	L_I	14 353	8,7
L_I	14 351,4			1,6
L_{II}	13 734,3	L_{II}	13 733	1,3
L_{III}	11 919,2	L_{III}	(11 919)	—
M_{III}	2 743,5	M_{III}	2 745	1,5
M_{IV} (A)	2 306,6	M_{IV}	2 294	12.6
M_{IV} (B)	2 316,6			22,6
M_{IV} (C)	2 324,8			30,8
M_V (A)	2 220,1	M_V	2 208	12,1
M_V (B)	2 230,9			22,9
M_V (C)	2 040,6			32,6

es pour les discontinuités L_{II} et M_{III}, devant les erreurs possibles dans calculs des niveaux d'énergie. Il apparaît donc que ces absorptions présentent aussi des transitions vers la limite de Fermi. Ceci est vraimblable parce que les niveaux initiaux dans ces deux absorptions sont s états p, comme pour l'absorption L_{III}.

On a souvent discuté l'origine de la discontinuité L_I pour les métaux urds. Comme nous avons résolu cette discontinuité en deux chutes L_I L'_I et puisque la différence ΔE est négligeable pour la chute L_I, il mble que l'absorption L_I représente une transition d'un électron $2s$ rs la limite de Fermi. Cela devient possible à cause de l'hybridation à la surface de Fermi. Quant à la chute L'_I, elle représenterait la ansition d'absorption vers un état $6p$ inoccupé, environ 10 eV (disnce L_I à L'_I) au-dessus de la surface de Fermi.

On sait depuis longtemps qu'il existe pour certains atomes une différence entre les valeurs calculées des niveaux M_{IV} et M_V et les énergies s discontinuités M_{IV} et M_V observées ; cette anomalie a été discutée uguement. J. W. McGrath (57) a tenté d'expliquer cette anomalie en pposant que dans ces absorptions l'électron $3d$ est éjecté dans un niveau du cristal ». Mlle Y. Cauchois (19) a suggéré que, la probabié de transition des électrons M_{IV} ou M_V vers la limite de Fermi étant lativement très faible, les absorptions M_{IV} et M_V ont surtout lieu vers s états $5f$ localisés très au-dessus de la surface de Fermi. Les calculs éoriques des positions des bandes $5f$ dans les atomes lourds ont été fectués par J. Friedel (33) en employant la méthode Wigner-Seitz ; s valeurs théoriques s'accordent plus ou moins bien avec les résultats périmentaux antérieurs.

Comme nous l'avons dit, l'étude des formes des discontinuités M_{IV} M_V montre qu'elles se décomposent en trois chutes successives. On serve dans le tableau VIII que les différences ΔE sont considérables ur les trois chutes des discontinuités M_{IV} et M_V. Les différences ΔE ur $M_{IV}(A)$ et $M_V(A)$ sont de l'ordre de 12 eV. Nous pensons que ces sorptions $M_{IV}(A)$ et $M_V(A)$ représentent les transitions vers $6p$. Rappens que la position du milieu de la bande $6p$ a été trouvée à environ eV au-dessus de la surface de Fermi d'après l'absorption L'_I. Les sorptions $M_{IV}(B)$ et $M_V(B)$ indiquent probablement des transitions rs l'état $6d$ plus ou moins mêlé avec l'état $5f$. Les absorptions $M_{IV}(C)$ $M_V(C)$, chutes principales des discontinuités M_{IV} et M_V, représentent alors des transitions des électrons $3d$ vers $5f$. Les mesures des sorptions $M_{IV}(C)$ et $M_V(C)$ nous donnent directement la région de rte densité f dans la distribution des états inoccupés. La distance oyenne observée, 31,7 eV, entre ces absorptions et la limite de Fermi, t en bon accord avec le calcul théorique (30,0 eV) pour l'or, de Friedel.

Nous montrons dans la figure 12 le schéma des transitions d'émis
et d'absorption que nous venons de discuter. Dans cette représentat
l'énergie est à l'échelle à partir seulement de la surface de Fermi.

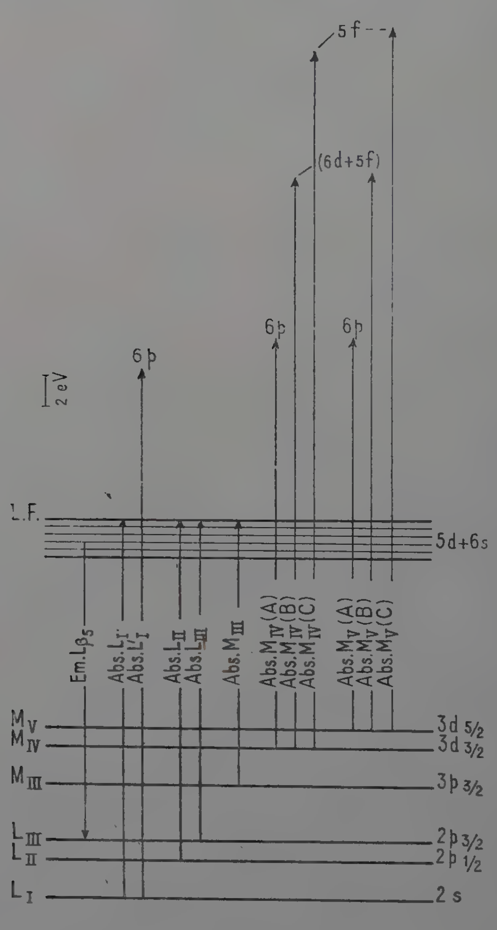


Fig. 12.

I) Emission Lβ_5 et forme de la bande de conductibilité oc pée. — La bande *d* de l'or est étroite, elle a une densité très éle avec 10 électrons. Cette bande *d* est entièrement recouverte pa bande *s*, large, de densité relativement faible avec un seul électr L'émission Lβ_5 observée expérimentalement doit fournir des infor tions sur la répartition des états d'énergie dans cette distribut complexe, plus ou moins hybridée.

Dans le cas de la bande d'émission d'un élément léger, le niveau iterne est bien défini et sa largeur propre est souvent négligeable evant la largeur de la distribution des niveaux extérieurs. Mais dans cas des éléments lourds, comme pour l'or, le niveau interne n'est lus étroit et peut avoir une largeur propre considérable. Pour se renre compte de la forme réelle de la distribution des électrons extéeurs, on devrait corriger la bande d'émission X observée pour l'effet u niveau interne. De toute façon, même si l'on avait une telle courbe, lle n'indiquerait pas rigoureusement la densité des états N(E), puisue la probabilité de transition vers un état p n'est pas la même pour es électrons d et s.

Pour une transition d'émission on écrit, en général :

$$I(\nu) \propto p(E).N(E).$$

Pour la bande d'émission L_{III} on peut écrire :

$$I(\nu) \propto [N_s(E) + x.N_d(E)],$$

$x = \frac{p_{d \to p}}{p_{s \to p}}$ étant un coefficient inconnu. Nous admettrons que la fréuence dans la même bande d'émission ne varie pas sensiblement utour de la fréquence moyenne.

Malgré ces difficultés, on peut se faire une idée approximative de la argeur à mi-hauteur de la bande de conductibilité occupée. On sait ue la largeur à mi-hauteur d'une raie peut être représentée comme la omme des largeurs des deux niveaux entre lesquels se fait la transition ui lui donne naissance. Ainsi :

$$\Gamma_{AB} = \Gamma_A + \Gamma_B.$$

Cette formule simple est valable quand la distribution d'énergie ans les deux niveaux A et B est lorentzienne. Il est possible d'admetre que la forme d'un niveau interne est lorentzienne, puisque théoriuement la forme d'un niveau atomique simple l'est aussi. Bien que la istribution d'énergie extérieure soit complexe et que sa forme ne soit as donnée par une courbe de Lorentz, on peut avoir une idée de la argeur à mi-hauteur sans introduire une erreur importante en appliuant cette formule dans le cas de la bande $L\beta_5$ de l'or. Nous avons lors :

$$\Gamma_{L\beta_5} = \Gamma_{L_{III}} + \Gamma_C.$$

On a ainsi la largeur à mi-hauteur de la bande occupée égale à 3,8 eV. Étant donné que la contribution de la transition $s \to p$ est faible devant elle de $d \to p$, il est bien possible que Γ_C donne simplement la largeur mi-hauteur de la bande $5d$ seule.

Il est intéressant de comparer cette largeur à mi-hauteur de la distriution d'énergie extérieure occupée de l'or obtenue à partir des spec-

tres L avec des largeurs trouvées à partir des spectres X des aut séries. H. Sauvenier (77) a mesuré les largeurs des bandes d'émiss correspondant aux transitions $N_{VI, VII} — O_{IV, V}$ et $O_I — O_{IV, V}$ de l'or ; largeurs sont respectivement 10 et 9 eV. Pour calculer les largeurs la bande extérieure nous prenons les largeurs des niveaux inter données par Richtmyer, Barnes et Ramberg [1]. Nous avons :

$$\Gamma_c = (10 - 5,4) = 4,6 \text{ eV} \quad \text{d'après} \quad N_{VI, VII} — O_{IV, V}$$
$$\Gamma_c = (9 - 5,8) = 3,2 \text{ eV} \quad \text{d'après} \quad O_I — O_{IV, V}.$$

La valeur moyenne 3,9 eV est en bon accord avec la valeur 3,8 obtenue dans ce travail.

Nous discuterons maintenant le problème de déterminer la larg totale à la base de la bande d'émission. Dans le cas des éléments lég où la largeur du niveau interne est négligeable, cette largeur à la ba des bandes d'émission a été très souvent comparée avec la largeur de bande des électrons libres de la théorie de Fermi-Sommerfeld donn par l'équation :

$$E = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{3n}{\pi}\right)^{2/3}$$

où n est le nombre d'électrons par centimètre cube et h et m ont signification habituelle.

Nous rencontrons deux difficultés importantes dans la déterminati de la largeur totale à la base de la bande $L\beta_5$ de l'or.

a) Il est difficile pratiquement de définir la limite de la ban d'émission du côté des grandes énergies pour trois causes : l'existen des satellites, l'effet du niveau interne et l'effet instrumental. Au pour situer cette limite, nous avons utilisé la position du niveau Fermi comme donnée par la discontinuité d'absorption L_{III}.

b) On observe que la bande d'émission de l'or comporte des singu rités vers les faibles énergies. L'existence de l'élargissement monoto vers les faibles énergies est bien connue dans les bandes d'émission éléments légers. Plusieurs auteurs en ont déjà recherché l'origin Nous citerons en particulier l'interprétation à l'aide d'un effet Aug due à H. W. B. Skinner (80). P. T. Landsberg (54) a donné les calc théoriques de l'élargissement dû à l'effet Auger pour la bande d'ém sion L_{III} du sodium. Plus récemment S. Raimes (69), appliquant théorie de D. Bohm et D. Pines (6) au calcul de la densité électroniq du sodium, du magnésium et de l'aluminium, a fait ressortir un éla gissement analogue vers les faibles énergies.

H. Jones, N. F. Mott et H. W. B. Skinner (46), puis J. Farineau (2 ont montré théoriquement qu'au début d'une bande L_{II} ou L_{III}, N(

[1] Ces auteurs donnent deux valeurs pour la largeur du niveau O_I, et 8,7 eV. La valeur 8,7 eV paraît trop grande.

devait être proportionnelle à $E^{1/2}$. Nous pouvons définir une limite de la bande d'émission vers les petites énergies en appliquant la loi $E^{1/2}$. On pourrait ainsi corriger la courbe d'émission observée vers les faibles énergies mais, dans sa discussion, Raimes a montré qu'en définissant ainsi la limite de la bande, on risque de négliger une partie de la courbe N(E). Raimes a suggéré que la limite vers les petites énergies est mieux fixée par l'extrapolation linéaire de la partie de la courbe d'émission représentative des fortes intensités. La largeur d'une bande d'émission ainsi mesurée est appelée la « largeur empirique ».

Nous mesurerons donc cette largeur à la base de la bande $L\beta_5$ entre les points A et B (fig. 10). Nous la trouvons égale à 13,5 eV environ, mais nous ne savons pas comment appliquer à cette largeur observée les corrections pour la largeur du niveau interne et pour l'élargissement dû à l'effet instrumental. Ces corrections doivent être importantes dans notre cas.

J) **Structures d'absorption.** — Les structures d'absorption dans les solides sont expliquées généralement par la théorie de Kronig (50). Cette théorie fait appel aux conceptions modernes de F. Bloch et de L. Brillouin du comportement des électrons dans les solides. On peut dire schématiquement que les structures d'absorption sont dues aux interférences des ondes électroniques, associées aux photoélectrons, qui subissent des diffusions cohérentes dans le cristal qui contient l'atome absorbant. On considère le cristal absorbant comme un système de potentiel périodique. Ainsi un électron éjecté d'une couche profonde, K par exemple, après avoir reçu du quantum incident une énergie cinétique $h\nu - K$, ne peut pas se propager suivant une direction déterminée dans le cristal lorsque cette énergie a certaines valeurs. De façon générale, la propagation de l'onde associée au photoélectron est interdite à peu près dans les directions pour lesquelles les équations de Laue sont satisfaites dans le cristal. Il en résulte alors un spectre d'énergies alternativement permises et interdites. Chacune de ces bandes d'énergie a une valeur définie. En prenant comme zéro des énergies le potentiel moyen de la théorie des électrons libres, les énergies moyennes des bandes interdites sont données pour un cristal cubique par la relation :

$$W_n = \frac{n^2h^2}{8ma^2}$$

où a est le côté du cube. On fera $n^2 = h^2 + k^2 + l^2$, h, k, l étant les indices de Miller qui caractérisent un plan cristallographique.

Ainsi, selon la théorie de Kronig, la structure d'absorption dépend directement de la structure cristalline ; elle ne dépend pas directement de l'atome absorbant, donc elle n'est pas une propriété atomique.

De nombreuses expériences montrent cependant que les structures d'absorption proches de la discontinuité ne dépendent pas seulement

de la structure cristalline, mais que pour les interpréter on doit au tenir compte des fonctions d'onde de l'atome absorbant, tandis que structures lointaines peuvent être assez bien interprétées à l'aide de théorie de Kronig.

Pour expliquer les structures secondaires proches de la discon nuité K, T. Hayasi (40) a suggéré que les fluctuations du coeffici d'absorption peuvent être considérées comme une série de maxin d'absorption superposée à la courbe d'absorption. Selon ce point de vu les maxima secondaires représentent des transitions dans lesquel l'état final de l'électron photoélectrique éjecté d'un niveau interne un état quasi-stationnaire. De tels états sont créés lorsque les ond associées au photoélectron forment des états stationnaires dans le voi nage immédiat de l'atome duquel un électron a été éjecté.

Pour l'absorption K, puisque l'état initial est un état *s*, Hayasi con dère que l'état final doit avoir une symétrie *p*. Il suppose ensuite q l'électron éjecté est attrapé et localisé dans une région contenant petit nombre de plans du réseau. On peut alors penser que l'électr dans l'état *p* sera réfléchi sur une paire de plans perpendiculaires à direction de propagation. L'électron effectue un va-et-vient entre c plans et est ainsi localisé autour de l'atome absorbant. L'énergie l'état final est donnée par la connaissance des plans participant à localisation de l'électron.

Il est intéressant de noter que, lorsque Kronig trouve un état fin interdit et par conséquent un minimum dans l'absorption, Haya donne un état lié permis et donc un maximum d'absorption. Puisq Hayasi emploie des états quasi-stationnaires, on peut attendre que théorie s'accordera mieux avec les expériences que la théorie de Kron tout près de la discontinuité d'absorption. La théorie de Hayasi n'e pas étendue aux spectres L, M, etc.

Il n'est pas possible d'appliquer rigoureusement ces théories a structures secondaires observées pour les discontinuités de l'or. No pouvons, cependant, supposer que, dépendant du caractère du nive interne duquel l'électron est éjecté, la courbe d'absorption dans proche voisinage de la discontinuité reflétera la variation de densité N(des états du solide dans la région des états inoccupés. Dans ce sens, spectre d'absorption nous fournit des informations complémentaires celles obtenues au moyen du spectre d'émission. Les structures loi taines montrées dans la figure 6 donneraient les énergies interdites c cristal selon la théorie de Kronig.

Il est intéressant de comparer la position des maxima d'absorpti que nous observons dans les spectres X avec la valeur des pert d'énergie subies par des électrons à la traversée de feuilles minces d'c Dans le tableau IX, nous avons indiqué les positions des maxim d'absorption des discontinuités M_{III} et L_{III} à côté des valeurs expér mentales des pertes d'énergie des électrons obtenues par B. Gauthé (3

dans ce laboratoire. Pour cette comparaison, nous repérons la position des maxima d'absorption non pas par rapport à la discontinuité principale elle-même, mais par rapport au sommet de la bande d'émission X correspondante, ainsi que l'a proposé B. Gauthé. On voit que la concordance est assez bonne entre les pertes d'énergie et les structures d'absorption que nous avons observées, compte tenu de la précision des mesures. On remarquera que nous n'avons pas trouvé deux maxima d'absorption correspondant à deux pertes d'énergie données par B. Gauthé ; pour la dernière, c'est probablement par suite de l'affaiblissement des structures lointaines.

Les pertes d'énergie des électrons dont la valeur concorde avec la position des maxima d'absorption X proviendraient de l'excitation de transitions électroniques interbandes vers des états normalement inoccupés, par suite de chocs individuels entre un électron incident et l'électron heurté appartenant au métal. Indiquons cependant que certaines de ces pertes d'énergie pourraient aussi provenir d'un processus plus

TABLEAU IX

Valeurs en eV.

Perte d'énergie des électrons (d'après B. Gauthé)	Maximum d'absorption M_{III} [1]	Maximum d'absorption L_{III} [1]
6,6	(2,9 + 5) = 7,9	—
15,5	(8,4 + 5) = 13,4	(10,0 + 5) = 15,0
20,4 ± 1	—	—
23,8 ± 0,7	(17,7 + 5) = 22,7	(20,0 + 5) = 25,0
35 ± 2	(31,2 + 5) = 36,2	(31,3 + 5) = 36,3
44 ± 2	—	—

[1] Minimum sur les courbes microphotométriques.

complexe dans lequel l'excitation des oscillations du plasma accompagnerait une transition électronique individuelle, par suite de la création d'une lacune dans la bande de conductibilité (d'après J. Friedel, voir *Thèse* Gauthé).

Les pertes d'énergie des électrons dont la valeur ne correspond pas à la position d'un maximum d'absorption X, traduiraient alors, dans l'interprétation donnée par Gauthé, l'excitation directe des oscillations collectives du plasma. Ces oscillations ont été tout particulièrement étudiées d'un point de vue théorique par D. Pines et D. Bohm (6).

K) **Courbe de densité des états de l'or.** — Nous allons tracer maintenant la courbe de densité des états de l'or. Une courbe analogue a é proposée par Mlle Cauchois (18) pour le cuivre d'après l'étude d spectres K et L.

Aucun calcul théorique de la structure des bandes de l'or n'a été fa jusqu'à maintenant, bien que de nombreux théoriciens en aient effectu pour le cuivre. La structure électronique du cuivre a été étudiée pa H. Krutter (51) et par J. C. Slater (81) à l'aide de la méthode de Wigne Seitz. L'allure de la courbe de variation des densités d'états av l'énergie obtenue par ces auteurs est bien connue ; elle a été souven citée pour prédire un dédoublement de la bande *d*. Les calculs Krutter et Slater furent étendus par E. Rudberg et J. C. Slater (7 pour les bandes inoccupées vers les grandes énergies.

Les calculs de D. J. Howarth (41) pour le cuivre à l'aide de l méthode cellulaire suggèrent que la bande 3*d* a une largeur de 3,46 e et que la surface de Fermi située dans la bande 4*s* est à 3,7 eV au-dessu du sommet de la bande 3*d*. Plus récemment, cet auteur (42) a confirm la valeur de la largeur de la bande 3*d*, en utilisant la méthode de ondes planes modifiées. On croit généralement que la structure prévisble pour les bandes de l'or ressemblerait à celle du cuivre.

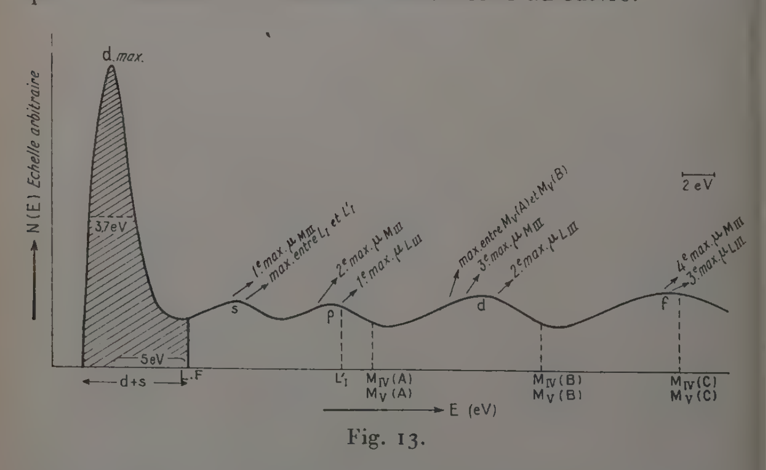


Fig. 13.

W. W. Beeman et H. Friedman (5) ont discuté leurs résultats sur le spectres d'émission et d'absorption K du cuivre en relation avec l travail théorique de Krutter, Rudberg et Slater et ont trouvé un trè bon accord, surtout en ce qui concernes les bandes inoccupées. L travail de Mlle Cauchois sur les spectres L du cuivre, dont la dispersion en énergie est bien meilleure, montre cependant que l'accord entr la théorie et l'expérience n'est pas satisfaisant. Il faut noter en particulier qu'aucun travail expérimental n'a montré le dédoublement de l bande *d* comme cela a été prédit par les théoriciens.

Il est difficile de tracer une courbe donnant l'allure générale de la variation de la densité des états pour la bande de conductibilité de l'or, vu la complexité de l'interprétation exacte des résultats expérimentaux. Cependant, nous avons essayé d'obtenir une telle courbe à partir des caractéristiques principales des spectres de l'or (fig. 13), qui doit être regardée comme approximative. La forme générale de cette courbe est à peu près la même que celle de la courbe de densité des états proposée par Mlle Cauchois pour le cuivre. Nous trouvons sur la courbe de l'or le premier maximum dans la région inoccupée à environ 3 eV de la limite de Fermi.

L) **Absorption optique de l'or.** — Il a été suggéré par N. F. Mott et H. Jones (63) que certaines caractéristiques de la courbe de l'absorption optique d'un métal peuvent être interprétées comme étant dues aux transitions des électrons de conductibilité vers des états d'excitation dans le schéma de la structure des bandes. On appelle ce phénomène « effet photoélectrique interne ».

Selon J. Friedel (31) l'interprétation simple de Mott et Jones doit être modifiée pour l'énergie de Coulomb du trou dans la bande *d* créé par l'absorption d'un photon. Nous pouvons cependant faire une comparaison approximative entre les absorptions optiques et les structures des bandes de l'or. Notons que, pour le cuivre et l'argent, Mlle Cauchois (18, 19) a trouvé un bon accord entre les structures des bandes et l'absorption optique de ces métaux.

C. F. E. Simons (79) a observé deux maxima d'absorption optique pour l'or, l'un à environ 32 000 cm^{-1} (4,0 eV) et l'autre à 75 000 cm^{-1} (9,3 eV) ; il les a interprétés comme dus respectivement aux transitions $6s - 6p$ et $5d - 6p$. F. Goos (37) a trouvé un autre maximum d'absorption optique à environ 26 000 cm^{-1} (3,2 eV). Nous pensons que l'absorption optique à 32 000 cm^{-1} correspond à la transition d'un électron *d* vers la limite de Fermi. Les deux autres absorptions à 26 000 cm^{-1} et 75 000 cm^{-1} représenteraient des transitions des électrons de conductibilité près de la limite de Fermi vers le premier et le deuxième des maxima inoccupés dans notre schéma des bandes, situés à environ 3 et 9 eV de la surface de Fermi.

Spectres du palladium.

Section I. — Résultats expérimentaux.

A) **Discontinuité d'absorption K.** — La forme de la discontinuité K du palladium pur est indiquée dans la figure 14.

On voit que cette discontinuité se décompose en deux chutes, K_1 et K_2 (tableau X). On sait depuis longtemps que les discontinuités K des élé-

ments de transition légers, ainsi que celle du cuivre, tombent en deu temps ; mais celle du palladium n'avait jamais été résolue jusqu présent. P. A. Ross (72) qui a étudié la forme de l'absorption K d palladium, avec un spectromètre à deux cristaux, n'a pas résolu cet discontinuité.

Tableau X

	λ u. X	ν/R	E (eV)
Abs. K_1	508,25 ± 0,05	1 793,0	24 340 ± 2
Abs. K_2	507,95 ± 0,05	1 794,0	24 354 ± 2

Nous avons observé quelques structures d'absorption du côté de grandes énergies de la discontinuité principale (voir fig. 14). Les maxim sont situés à 30 eV, 41 eV et 71 eV environ et le minima à 27 eV, 36 eV, et 51 eV de l'absor tion K_1.

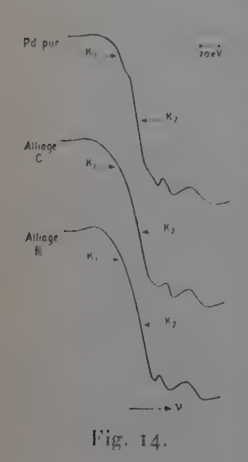


Fig. 14.

Ross obtient 22 eV pour la largeur de cett discontinuité, mais il nous semble que la largeu du niveau K est donnée plus correctement pa la largeur de la chute K_1. Nous n'avons pa transformé nos courbes d'absorption K du palla dium en courbe de variation du coefficien d'absorption. On peut néanmoins faire une esti mation approximative de la largeur de l chute K_1 sur des courbes microphotométriques Nous trouvons ainsi que la largeur du ni veau K du palladium est environ 7,5 eV B. G. Gokhale (36) donne les largeurs de raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$: 8,44 et 8,39 eV, ce qui mon tre que les largeurs des niveaux L_{II} et L_{III} doi vent être de l'ordre de 1 eV. Nous verron plus loin que ceci est bien vérifié d'après les spectres L.

B) **Discontinuités d'absorption L.** — Nous indiquons les forme moyennes des trois discontinuités d'absorption dans les figures 15, 1 et 17, obtenues à partir des microphotogrammes de grandissement 7 les clichés correspondants ont été pris en deuxième ordre avec u écran absorbant de palladium évaporé d'épaisseur 0,8 micron envi ron.

Comme il a été montré (21) (67), l'aspect d'une discontinuité d'absorp-ion, dans le cas où se présente une raie blanche, dépend de l'épaisseur le l'écran absorbant. Nous discuterons plus tard en détail la forme de a discontinuité L_{III} du palladium, obtenue avec des écrans d'épaisseurs lifférentes. Nous remarquerons dans les figures 15, 16 et 17 que les dis-ontinuités L_{II} et L_{III} montrent des raies blanches, tandis que la discon-

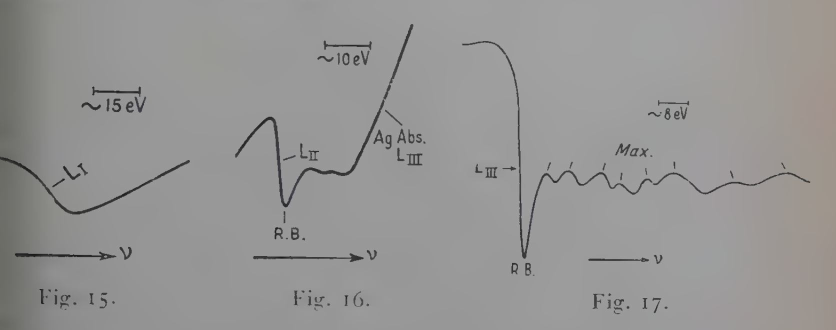


Fig. 15. Fig. 16. Fig. 17.

inuité L_{I} n'en présente pas. La forme de la discontinuité L_{I} du palla-lium n'avait pas été donnée jusqu'à maintenant. Il est sans doute lifficile de l'observer à cause de l'effet Auger qui élargit le niveau L_{I}.

Nous avons trouvé des structures d'absorption prononcées vers les randes énergies de la discontinuité L_{III}. Elles ont été mesurées, $\pm 0{,}8$ eV près, jusqu'à 70 eV environ de la discontinuité. Sand-

Tableau XI

Structure	Distance à partir de L_{III}		Structure	Distance à partir de L_{III}	
	ΔeV (l'auteur)	ΔeV (Sandström)		ΔeV (l'auteur)	ΔeV (Sandström)
Min (R. B.)	2,0	1,7	Max.	40,6	42
Max.	6,6	7,3	Min.	49,3	52
Min.	8,9	—	Max.	58,5	—
Max.	12,1	—	Min.	63,4	—
Min.	14,9	15,4	Max.	70,6	—
Max.	20,7	—	Min.	—	—
Min.	22,9	—	Max.	—	80
Max.	25,2	25,5	Min.	—	93
Min.	29,8	30,1	Max.	—	123
Max.	32,4	—	Min.	—	138
Min.	35,0	—			

ström (75) donne des structures d'absorption pour cette discontinu jusqu'à 140 eV environ. Nous avons résolu plusieurs nouvelles stri tures, qui n'ont pas été signalées dans le travail antérieur de Sandstr (voir tableau XI).

Sandström indique aussi plusieurs structures d'absorption lointai pour les discontinuités L_I et L_{II}. Nous n'avons pas pu observer ces str tures pour la discontinuité L_I. La discontinuité L_{II} est accompagnée structures d'absorption, mais leurs positions et leurs formes sont fauss par la proximité de l'absorption L_{III} de l'argent contenu dans l'émuls du film photographique. Nous nous refuserons alors à en donner mesures. Comme Sandström avait utilisé la méthode photographiq ses mesures elles aussi doivent être gênées par cet effet. On le vo d'ailleurs, sur sa courbe d'absorption L_{II} du palladium.

C) **Bande d'émission** $L\beta_2$. — Les spectres d'émission ont été p sous différentes tensions, de 4 800 à 8 000 volts et avec des temps pose variés. Afin d'essayer de tenir compte de l'absorption propre da l'anticathode, nous avons pris ces spectres avec des anticathodes pentes différentes (10°, 20° et 30°).

Nous trouvons, vers les grandes énergies par rapport au sommet l'émission $L\beta_2$ et très près de celui-ci, plusieurs maxima secondai d'intensité dus à des satellites qui compliquent sa forme. La structu de ces satellites semble être beaucoup plus complexe que ne l'avai signalé F. K. Richtmyer et R. D. Richtmyer (71). En effet ces aute donnent dans cette région la mesure d'une seule raie hors-diagram (λ 3 895,3 u. X). Nous indiquons dans le tableau XII les mesures maximum de la bande $L\beta_2$ et de ses proches satellites, ainsi que mesures antérieures de P. Haglund et de F. K. Richtmyer et R. D. Ric myer pour comparaison.

TABLEAU XII

		λ (u. X)	ν/R	E (eV)
D'après Haglund	$L\beta_2$ . . .	3 900,8	233,61	—
D'après Richtmyer et Richtmyer	$L\beta_2$ . . .	3 900,7	233,62	—
L'auteur	$L\beta_2$ . . .	3 900,9 ± 0,2	233,61	3 171,2 ± 0,2
	I satellite.	3 896,7 ± 0,8	233,86	3 174,6 ± 0,7
	II satellite.	3 895,2 ± 0,8	233,95	3 175,9 ± 0,7
	III satellite.	3 891,8 ± 0,8	234,15	3 178,6 ± 0,7
	IV satellite.	3 882,5 ± 0,8	234,71	3 186,2 ± 0,7

Notre valeur du maxima de la bande $L\beta_2$ est en bon accord avec les mesures antérieures. La mesure du satellite II s'accorde bien avec la raie hors-diagramme λ 3895,3 u. X donnée par Richtmyer et Richtmyer. Les autres satellites très proches de la bande $L\beta_2$ du palladium que nous avons observés n'ont pas été mis en évidence dans les travaux antérieurs. Cependant, Richtmyer et Richtmyer en ont signalé d'autres (λ 3 869,0, λ 3 863,2, λ 3 857,8 et λ 3 850,2 u. X) situés plus loin de la bande principale $L\beta_2$.

D) **Forme et largeur de la discontinuité L_{III}**(1). — Nous avons fait une analyse systématique de la forme de la discontinuité L_{III} du palladium avec des écrans absorbants d'épaisseurs différentes, comprises entre 0,04 et 3,2 microns. Nous avons préparé (par évaporation sous vide sur des plaquettes de béryllium) des écrans jusqu'à l'épaisseur de 1,5 micron ; leur épaisseur a été évaluée par pesée. D'autres écrans plus épais ont été obtenus par laminage.

La discontinuité d'absorption L_{III} et la bande d'émission $L\beta_2$ ont été enregistrées en deuxième ordre sur deux hauteurs différentes d'un même cliché. La longueur d'onde du sommet d'émission sert de référence. Nous avons toujours utilisé dans cette étude une feuille de béryllium de 0,05 mm d'épaisseur comme fenêtre du tube à rayons X. Elle absorbe préférentiellement le rayonnement de longueur d'onde double qui se superpose à celui à l'étude.

Nous avons observé, sur les clichés originaux obtenus avec des écrans suffisamment épais, un déplacement apparent de la discontinuité L_{III} vers les petites énergies. Ce déplacement entraîne un décalage entre la discontinuité d'absorption et le bord d'émission L_{III}. La diminution de l'épaisseur de la couche absorbante de palladium ramène la discontinuité d'absorption presque sur le bord d'émission. Un phénomène analogue a été précédemment signalé dans ce laboratoire pour le nickel (18) (21).

Nous avons calculé les valeurs du coefficient d'absorption $\mu(\nu)$, valeurs non corrigées pour le pouvoir de résolution fini de l'appareil, pour plusieurs écrans absorbants. Nous indiquons dans la figure 18 trois courbes pour le coefficient d'absorption de la discontinuité L_{III} obtenues avec des écrans absorbants d'épaisseur 0,04, 1,4 et 3,2 microns.

Nous retrouvons, dans la limite des erreurs, les mêmes valeurs du coefficient d'absorption des deux côtés de la raie blanche (premier maximum d'absorption) pour chaque courbe. Sur les courbes $\mu(\nu)$, le point d'inflexion ne semble pas se déplacer, aux erreurs d'expérience près, quelle que soit l'épaisseur.

Mais on voit que la profondeur de la raie blanche augmente progres-

(1) Ce travail a été effectué en collaboration avec Mme C. Bonnelle (7).

sivement quand on diminue l'épaisseur de l'écran absorbant. La rédu tion progressive de ce premier maximum d'absorption avec l'augme tation d'épaisseur de la couche absorbante a été expliquée par Parra Hempstead et Jossem comme étant due à la largeur instrumentale dispositif. Or, si l'on connaissait la forme de la fonction instrumenta on pourrait tenter de rendre compte de la forme réelle de la discon nuité d'absorption. En l'absence de cette fonction instrumentale, no

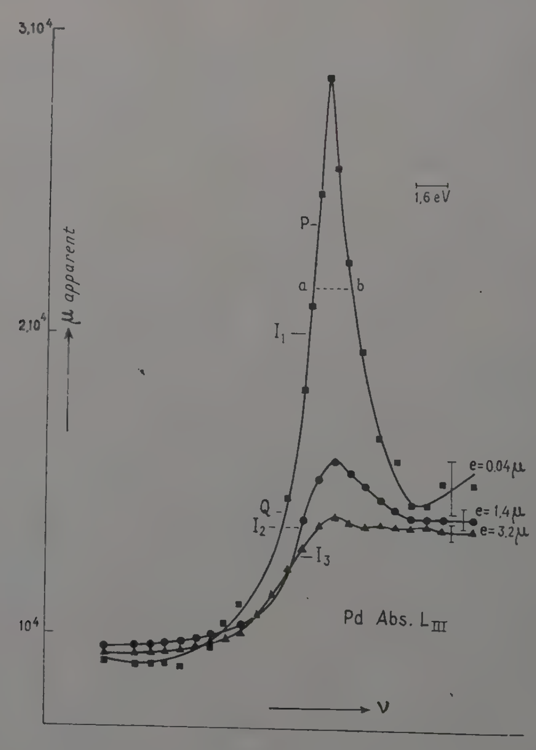


Fig. 18.

devons retenir comme les moins entachées d'erreurs les valeurs de μ(correspondant au spectre obtenu avec l'écran le plus mince.

Il n'a pas été possible pratiquement d'obtenir les spectres d'absor tion avec des écrans plus minces que 0,04 micron. Déjà les clich obtenus avec cette épaisseur n'ont pas été faciles à dépouiller à cause leur faible contraste. Nous avons contrôlé l'homogénéité de l'écran plus mince à l'aide d'un microscope Vickers.

La discontinuité L_{III} du palladium observée avec l'écran d'épaisse

o4 micron a une forme très analogue à celle du nickel donnée par lle Y. Cauchois et Mme C. Bonnelle. Elle montre une raie blanche ofonde et fortement dissymétrique avec élargissement vers les grandes iergies.

La mesure de la largeur d'une discontinuité d'absorption accompanée d'une raie blanche est délicate. Nous mesurerons la largeur de la scontinuité L_{III} du palladium de la même manière que dans le cas de discontinuité L_{III} de l'or. La distance horizontale entre les points P Q nous donne la largeur non-corrigée de la discontinuité L_{III} du palldium égale à 1,5 eV $\pm$ 0,2. Nous discuterons plus bas les corrections appliquer, pour l'effet instrumental, à cette largeur observée.

La largeur de la raie blanche à mi-hauteur (a-b) est égale à 2,0 eV iviron.

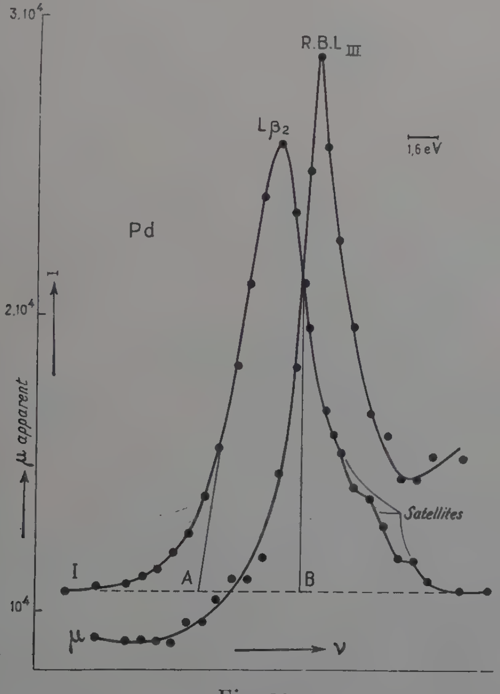


Fig. 19.

E) **Forme et largeur de la bande d'émission.** — Dans la figure 19, us avons représenté la distribution d'intensité dans la bande d'émisn du palladium avec la courbe d'absorption obtenue à partir de cran absorbant le plus mince, afin de comparer directement l'émisn et l'absorption L_{III}.

On observe sur cette courbe ainsi que sur les courbes micropl métriques originales, une asymétrie de la bande d'émission du p dium. La valeur de l'indice d'asymétrie de la bande $L\beta_2$ est é à 1,25.

La distance entre le sommet de la bande $L\beta_2$ et la position de la co d'absorption, d'après cette figure, est 1,0 eV ± 0,2. Haglund, à l' des résultats de Sandström pour l'absorption L_{III}, évalue cette dist à 0,5 eV. Comme nos spectres d'émission et d'absorption ont été e gistrés sur le même cliché et aussi puisque nous avons la co d'absorption sous forme de la variation du coefficient d'absorp notre résultat doit être plus correct.

La largeur à mi-hauteur de la bande d'émission non-corrigée l'effet instrumental est égale à 4,1 eV ± 0,1. Nous appliquerons à largeur observée les corrections d'effet instrumental de la même man que dans le chapitre précédent. Les causes d'élargissement les importantes sont discutées ci-dessous.

a) *Élargissement dû à la réflexion cristalline.* — On trouve ce cas :

$$\frac{F}{Z} = 0,248 \qquad \text{et} \qquad \Delta L_1 = 0,09 \text{ eV}.$$

b) *Élargissement dû à l'ouverture du cristal.* — Cet élargisse est donné dans le cas du spectrographe par réflexion par la formule vante de H. H. Johann (44) :

$$\Delta L_2 = \frac{\theta^2}{8R} \operatorname{cotg} \Phi.$$

L'ouverture apparente du cristal étant 7,5 mm et R étant égal à 250 nous avons :

$$\Delta L_2 \simeq 0,07 \text{ eV}.$$

c) *Élargissement dû à la hauteur du cristal.* — Dans ce ca formule d'élargissement dû à la hauteur du cristal devient :

$$\Delta L_3 = \frac{h^2 \operatorname{cotg} \Phi}{8R \sin^2 \Phi}.$$

La hauteur du cristal dans notre cas était 6,5 mm, ce qui nous don

$$\Delta L_3 \simeq 0,06 \text{ eV}.$$

En admettant les mêmes approximations que dans le cas de la band de l'or, nous obtenons une largeur « corrigée » à mi-hauteur bande $L\beta_2$ du palladium d'environ 3,9 eV. En appliquant la même rection pour la largeur de la discontinuité d'absorption, sa lar « corrigée » devient 1,3 eV environ.

Section 2. — Discussion.

F) **Transitions d'émission et d'absorption.** — Pour le palladium, es niveaux occupés les plus extérieurs sont $N_{IV,V}$ (4*d*) et O_I (5*s*). On ait que le métal possède en moyenne 9,4 électrons *d* et 0,6 électron *s* ar atome qui forment sa bande de conductibilité. La bande d'émision $L\beta_2$ du palladium correspond à la transition d'un électron de cette istribution large vers l'état interne $2p_{3/2}$ (L_{III}).

La position de la discontinuité L_{III}, située à environ 1 eV du maxinum de la bande $L\beta_2$, nous permet de fixer la position de la surface de 'ermi. Les raies blanches des discontinuités L_{II} et L_{III} représentent des ransitions d'absorption des électrons 2*p* vers les trous dans la bande 4*d* u palladium, au nombre de 0,6 en moyenne par atome. Comme nous btenons des raies blanches pour les deux discontinuités L_{II} et L_{III}, nous ouvons conclure que les états *d* inoccupés dans le palladium métal ont un mélange des états atomiques $j = 3/2$ et $j = 5/2$. Mlle Y. Cauhois et Mme C. Bonnelle (21) ont montré que dans le cas du nickel ussi les deux discontinuités L_{II} et L_{III} sont accompagnées de raies blanhes. Pour le platine, cependant, Mlle Y. Cauchois et Mlle I. Manescu (23) nt trouvé la raie blanche pour la discontinuité L_{III}, mais non pour la iscontinuité L_{II}. Cette anomalie a été interprétée par N. F. Mott (62) en upposant que, dans la partie inoccupée de la bande 5*d* du platine, les tats d'énergie possibles sont seulement ceux pour lesquels $j = 5/2$, par uite du couplage spin-moment orbital.

Le fait que la discontinuité L_I ne présente pas de raie blanche est en ccord avec ce que l'on attend, puisque l'état initial de cette absorption st un état *s* et la transition *s-d* est très faible. L'absorption L_I représenerait probablement la transition d'un électron 2*s* vers des états à caracère *p* dans la bande de conductibilité inoccupée.

L'énergie de l'absorption K_1 (24 340 eV) s'accorde plus ou moins bien vec l'énergie du niveau K du palladium (24 345 eV) calculée par Ille Cauchois (20) à partir de la discontinuité L_{III}. Il faut noter que les nesures de la discontinuité K sont difficiles à cause de la mauvaise disersion en énergie dans cette région et aussi parce que les chutes K_1 t K_2 ne sont pas bien séparées. L'absorption K_1 représenterait la transion d'un électron 1*s* vers la limite de Fermi, tandis que l'absorption K_2 ndiquerait la transition vers 5*p*.

G) **Émission $L\beta_2$ et bande de conductibilité occupée.** — La bande 'émission $L\beta_2$ du palladium doit représenter en principe la distribution es états 4*d* et 5*s* dans la région de la bande de conductibilité occupée e ce métal. On pouvait attendre pour cette bande une discontinuité 'émission vers les grandes énergies, coïncidant avec la discontinuité 'absorption. En pratique, on ne trouve pas une telle discontinuité d'émis-

sion, la forme de la bande observée ne présentant pas un bord ab du côté des grandes énergies. Ceci peut être attribué à la largeu niveau $2p_{3/2}$ et à l'effet instrumental.

Dans la figure 19 nous avons indiqué la position de la limite de Fe Nous mesurerons alors la largeur totale à la base de la bande d'é sion du palladium de la même manière que dans le cas de l'or. La geur totale empirique de la bande $L\beta_2$, mesurée entre les points A est égale à 5,4 eV environ.

En supposant que, dans le palladium métallique, seuls les électr sont « libres », nous trouvons d'après la théorie des électrons libr largeur de leur distribution égale à 4,3 eV.

Il est délicat d'estimer la largeur à mi-hauteur de la bande de con tibilité occupée Γ_c du palladium. On peut cependant s'en faire une approximative en enlevant de la largeur à mi-hauteur de la bande la correction pour la largeur du niveau $2p_{3/2}$, ce qui donne :

$$(3,9-1,3)=2,6 \text{ eV}.$$

H) **Structures d'absorption et pertes d'énergie des électrons** Nous comparerons de la même manière que dans le chapitre précé les positions des maxima d'absorption observés dans les spectres X les valeurs des pertes d'énergie des électrons traversant des feuilles ces de palladium (tableau XIII). Cette comparaison est difficile à c

TABLEAU XIII

Valeurs en électron-volts.

Perte d'énergie des électrons		Maximum ([1]) d'absorption L_{III}	Maximum ([1]) d'absorption K
	—	(8,9 + 1) = 9,9	—
d'après Marton et Leder	15,7	(14,9 + 1) = 15,9	—
	21,5		
D'après B. Gauthé	23,1 ± 1	(22,9 + 1) = 23,9	—
	—	(29,8 + 1) = 30,8	(27 + 1) = 28
	34,5 ± 2	(35,0 + 1) = 36,0	(36 + 1) = 37
	56 ?	(49,3 + 1) = 50,3	(51 + 1) = 52

([1]) Minimum sur les courbes microphotométriques.

de la mauvaise résolution des spectres de pertes d'énergie dans ce En effet, B. Gauthé signale pour le palladium une perte d'énergie p cipale à 23,1 eV se manifestant par une bande large non résolue.

autres valeurs des pertes d'énergie données par Gauthé sont peu sûres.

Nous avons aussi indiqué dans le tableau XIII les résultats des pertes d'énergie obtenus par L. Marton et L. B. Leder (60).

La concordance entre les pertes d'énergie et les structures d'absorption paraît assez bonne, malgré l'incertitude de l'existence des premières. Remarquons que les pertes d'énergie correspondant aux structures d'absorption à 9,9 et à 30,8 eV n'ont pas été signalées jusqu'à présent.

I) **Courbe de densité des états du palladium.** — Nous présentons dans la figure 20 la courbe de densité des états en fonction de l'énergie pour la bande de conductibilité du palladium, obtenue d'après nos résultats sur les spectres K et L. Cette courbe doit être nécessairement regardée comme très approximative.

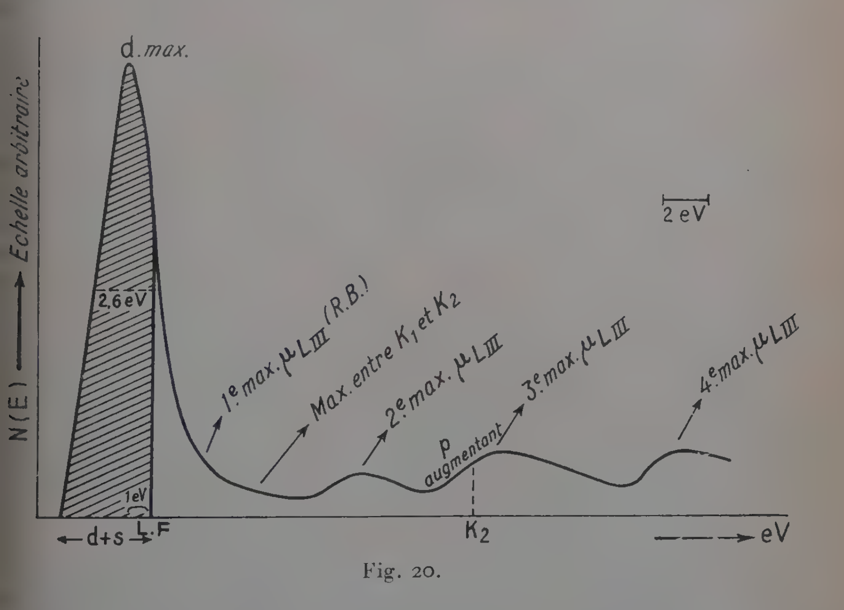


Fig. 20.

Les calculs théoriques sur la structure des bandes du palladium n'ont pas été faits jusqu'à maintenant, mais on croit généralement que celle-ci ressemblera à la structure des bandes du nickel, qui a été proposée par plusieurs théoriciens. Parmi les travaux théoriques récents, nous pouvons citer ceux de C. G. Fletcher et E. P. Wohlfarth (30) et de G. F. Koster (48).

La courbe N(E) obtenue expérimentalement pour le palladium est très différente des courbes théoriques pour le nickel, mais l'allure géné-

rale de notre courbe est en bon accord avec les travaux récents Mlle Cauchois et Mme Bonnelle [1] sur le nickel.

On observe (fig. 20) le premier maximum de densité des états dan région inoccupée de la bande de conductibilité à environ 9 eV de la s face de Fermi. Jusqu'à ce maximum, N(E) varie d'une façon monot avec l'énergie. Ceci est en bon accord avec les expériences dans région optique de D. Malé et J. Trompette (58). Ces auteurs trouv que les facteurs de transmission optique pour le palladium varient l en passant du visible (λ 5 461 Å) à l'ultraviolet (λ 3 021 Å).

Spectres des alliages or-palladium.

Section 1. — Résultats expérimentaux.

A) **Discontinuités d'absorption L de l'or.** — Les spectres d'abso tion L de l'or ont été étudiés dans deux alliages or-palladium ; l'alliage contenait 88 p. 100 d'or en poids (80 p. 100 d'atomes d'or) et l'alliage contenait 55 p. 100 d'or en poids (40 p. 100 d'atomes d'or). Les con tions expérimentales ont été les mêmes que dans le cas de l'or pur.

La forme de la discontinuité L_I de l'or, est représentée dans la figure pour le métal pur et pour ces deux alliages. L'absorption L_I de l'

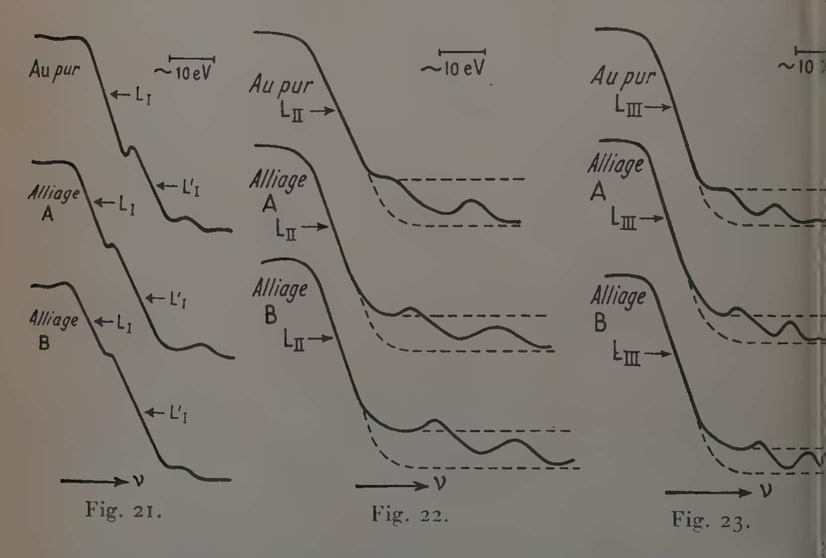


Fig. 21. Fig. 22. Fig. 23.

[1] Résultats obligeamment communiqués par les auteurs avant publi tion.

dans le cas des alliages, se décompose aussi en deux chutes L_I et L_I' ; mais la résolution paraît moins bonne que pour le métal. On voit, de plus, sur cette figure que pour le métal pur la première absorption L_I est plus forte que L_I'. Mais pour les alliages, la hauteur de la chute L_I diminue progressivement, tandis que celle de L_I' augmente avec la teneur en palladium. Il a été montré (59) d'autre part que le rapport $L_I : L_I'$ ne varie pas avec la teneur en argent pour les alliages Au Ag et semble être identique à celui de l'or pur.

Les formes des discontinuités L_{II} et L_{III} sont indiquées dans les figures 22 et à 23. Pour les alliages Au-Pd, les formes de ces deux discontinuités paraissent être à peu près les mêmes que pour le métal pur ; mais les structures secondaires des alliages semblent progressivement déplacées vers les grandes énergies par rapport à celles du métal pur. Les distances des maxima des structures à partir des discontinuités correspondantes sont données dans le tableau XIV. Ces structures seront discutées plus loin.

TABLEAU XIV

	L_{II}		L_{III}	
	d_1	d_2	d_1	d_2
Au pur	11,6	27,8	12,8	24,5
Alliage A	14,5	34,0	16,1	29,7
Alliage B	20,0	37,8	20,2	32,9

d_1, distance en eV entre le premier maximum et la discontinuité.
d_2, distance en eV entre le deuxième maximum et la discontinuité.

Nous avons fait une série de mesures sur les microphotogrammes, afin de voir si les discontinuités L de l'or dans ces alliages sont déplacées par rapport à celles du métal pur. Les résultats de ces mesures sont présentés dans le tableau XV.

Quoique les mesures soient très délicates, puisque nous sommes presque à la limite de la précision, il semble que les discontinuités dans les alliages soient faiblement déplacées vers les petites énergies. Ces déplacements sont légèrement supérieurs à l'erreur possible sur nos mesures. Il est intéressant de noter que H. Semat (78) a observé que la discontinuité L_{III} pour Au_2O_3 est déplacée vers les petites énergies par rapport à celle du métal pur, de $1,4 \pm 0,7$ eV.

TABLEAU XV

		L_I'	L_I	L_{II}	L_{III}
Au pur	λ (u. X)	861,35	861,97	900,70	1 037,86
	ν/R	1 057,96	1 057,19	1 011,73	878,03
	E (eV)	14 361,7 ± 1,4	14 351,4 ± 1,4	13 734,3 ± 0,7	11 919,2 ±
Alliage A	λ (u. X)	861,48	862,16	900,82	1 038,03
	ν/R	1 057,80	1 056,96	1 011,60	877,88
	E (eV)	14 359,6 ± 1,4	14 348,2 ± 1,4	13 732,5 ± 0,7	11 917,3 ±
	ΔE	2,1	3,2	1,8	1,9
Alliage B	λ (u. X)	861,50	862,14	900,79	1 038,01
	ν/R	1 057,77	1 056,99	1 011,63	877,90
	E (eV)	14 359,2 ± 1,4	14 348,6 ± 1,4	13 732,9 ± 0,7	11 917,5 ±
	ΔE	2,5	2,8	1,4	1,7

B) **Discontinuité d'absorption K du palladium.** — Nous av étudié la discontinuité d'absorption K du palladium dans deux all ges (C et B) contenant respectivement 67 p. 100 et 45 p. 100 en poi soit 79 p. 100 et 60 p. 100 d'atomes de palladium. Les conditions d'ex riences furent les mêmes que dans le cas du métal pur.

Dans la figure 14, nous comparons les formes des discontinuités deux alliages à celle du métal. On voit que les discontinuités des al ges ne sont pas aussi bien résolues en deux chutes K_1 et K_2 que pou palladium pur. On observe tout de même qu'il existe le long de cha discontinuité deux branches de courbes de pentes différentes. Il est d cat d'effectuer les mesures des rapports des hauteurs K_1 : K_2 pour discontinuités. Il semble cependant que ce rapport K_1 : K_2 augme lorsque la quantité de palladium dans l'alliage diminue.

Il est difficile de dire, compte tenu des erreurs d'expériences, pour les alliages, les discontinuités sont déplacées par rapport à ce du métal pur. Les structures sont peut-être légèrement déplacées v les petites énergies, mais on est à la limite de la précision.

C) **Structures lointaines des discontinuités L de l'or.** — N comparons dans la figure 24 les positions des structures lointaines de discontinuité L_{III} de l'or pour les alliages A et B, avec les structu trouvées pour le métal pur. Nous avons aussi représenté sur cette fig les structures proches données dans le tableau XIV. Comme la discon nuité L_{III} elle-même est repoussée vers les faibles énergies dans alliages, nous avons corrigé les mesures des structures dans ce cas p tenir compte de ce déplacement, afin d'en comparer les positions r

pectives. On remarquera que les structures sont déplacées, pour les alliages, vers les grandes énergies.

Il n'a pas été possible de mesurer les structures lointaines pour les discontinuités L_I et L_{II} des alliages.

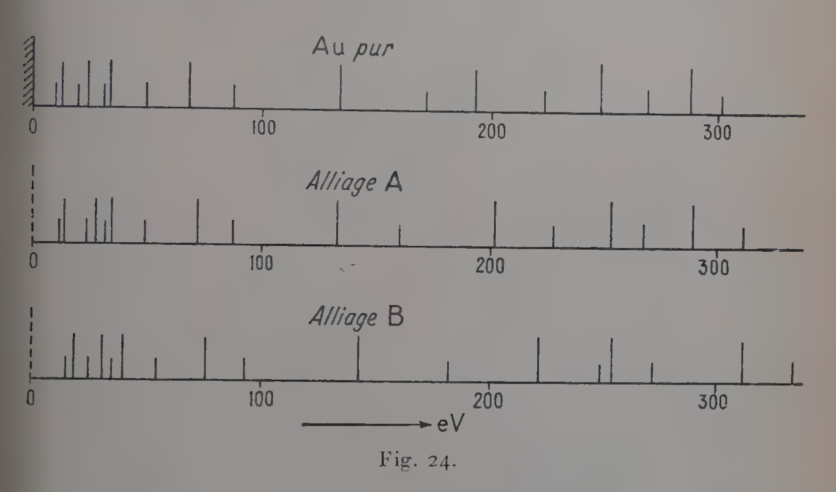


Fig. 24.

D) **Bande d'émission $L\beta_2$ du palladium.** — Le tableau XVI donne les mesures du sommet de la bande $L\beta_2$ pour le métal pur et pour quelques alliages

TABLEAU XVI

	λ (u. X)	ν/R	E (eV)	ΔE (eV)
Pd pur	3 900,9 ± 0,2	233,61	3 171,2 ± 0,2	—
Alliage C (Pd 79 p. 100) .	3 900,6 ± 0,2	233,63	3 171,5 ± 0,2	0,3
Alliage B (Pd 60 p. 100) .	3 900,6 ± 0,2	233,63	3 171,5 ± 0,2	0,3
Alliage A (Pd 20 p. 100) .	3 900,5 ± 0,2	233,64	3 171,6 ± 0,2	0,4

Nous observons que la bande d'émission des alliages semble très légèrement déplacée par rapport à celle du métal pur vers les grandes énergies. Remarquons que selon Haglund la bande $L\beta_2$ de PdO est déplacée dans le même sens de 0,7 eV.

Il n'est pas facile d'étudier la forme d'une bande d'émission pour les alliages. Dans le cas de l'émission $L\beta_2$, le fond continu émis par l'or se superpose à la bande caractéristique du palladium. Pour obtenir nette-

ment cette bande $L\beta_2$ dans le cas des alliages, il faut augmenter l temps de pose et également la tension aux bornes du tube à rayons X. Les expériences indiquent que ce sont des conditions moins favorabl pour l'étude des formes et des largeurs des bandes.

Nous indiquons cependant (tableau XVII) les différences de largeu

TABLEAU XVII

	Asymétrie	Largeur à mi-hauteur (eV)	
Pd pur	1,25	0	
Alliage C (Pd 79 p. 100)	1,08	+ 0,2	± 0,1
Alliage B (Pd 60 p. 100)	1,04	— 0,3	
Alliage A′ (Pd 40 p. 100)	1,00	— 0,6	

à mi-hauteur et les indices d'asymétrie de la bande $L\beta_2$ pour le pall dium pur et pour quelques alliages, dues à des mesures comparées.

On voit que la largeur de cette bande croît d'abord légèrement pou l'alliage C, mais qu'elle diminue progressivement pour les autre alliages. La bande d'émission est asymétrique pour le palladium pu mais l'indice d'asymétrie diminue progressivement pour les alliage La bande $L\beta_2$ devient symétrique pour l'alliage A′ qui contient 40 p. 10 de palladium en atomes (26 p. 100 en poids).

E) **Bande d'émission $L\beta_5$ de l'or.** — Comme nous l'avons déjà di il est difficile d'étudier la forme d'une bande d'émission pour le alliages. Dans le cas de la bande $L\beta_5$ de l'or, nous sommes de plu gênés par l'absorption propre dans l'anticathode. Cet effet varie don dans chaque alliage, ce qui rend difficile l'étude de la forme et l mesure de la largeur de cette bande. Nous avons été ainsi amenés mesurer seulement la position du sommet de la bande d'émission Lβ de l'or pour les alliages Au-Pd. Le tableau XVIII indique ces mesure

TABLEAU XVIII

	λ (u. X)	ν/R	E (eV)	ΔE (eV)
Au pur	1 038,33 ± 0,02	877,63	11 913,8 ± 0,2	—
Alliage A (Au 80 p. 100)	1 038,22 ± 0,02	877,72	11 915,1 ± 0,2	1,3
Alliage B (Au 40 p. 100)	1 038,20 ± 0,02	877,74	11 915,4 ± 0,2	1,6
Alliage C (Au 21 p. 100)	1 038,21 ± 0,02	877,73	11 915,2 ± 0,2	1,4

On notera que cette bande pour les alliages est déplacée par rapport à celle du métal pur vers les grandes énergies contrairement aux discontinuités d'absorption L de l'or qui ont été trouvées déplacées vers les petites énergies.

Section 2. — Discussion.

F) **Largeurs des bandes d'émission pour les alliages.** — Admettons que les niveaux internes L_{III} de l'or et du palladium ne sont pas modifiés par la formation des alliages de ces deux métaux. Quand on augmente la teneur en or, la largeur de la bande $L\beta_2$ du palladium croît d'abord légèrement ; elle diminue ensuite. ce qui indique la modification de la largeur de la bande de conductibilité occupée ($4d + 5s$) du palladium dans les alliages. La discontinuité d'absorption L_{III} de l'or pour les alliages étant déplacée vers les faibles énergies d'une part, le sommet de la bande $L\beta_5$ étant déplacé vers les grandes énergies d'autre part, nous pouvons tirer de ces deux faits que la largeur de la bande occupée ($5d + 6s$) de l'or diminue progressivement au fur et à mesure qu'on ajoute du palladium dans l'or. Nos résultats sur les alliages or-palladium sont en bon accord avec ceux de J. Farineau et M. Morand (29) qui ont étudié les formes des bandes d'émission $L\alpha$ du nickel et du cuivre dans les alliages nickel-cuivre.

Supposons que l'on puisse faire varier le côté a de la maille cristalline dans un métal. La théorie montre que la largeur d'un niveau extérieur doit varier en raison inverse de la distance interatomique. On peut rapprocher de ce résultat la diminution des largeurs des bandes de conductibilité de l'or et du palladium dans les alliages. En effet, quand la concentration en or diminue, la distance moyenne entre les atomes d'or augmente. Il apparaît donc que les largeurs des bandes Au $L\beta_5$ et Pd $L\beta_2$ dépendent, en première approximation, seulement des atomes identiques et de leurs distances moyennes dans le cristal.

Il semble qu'il y ait deux effets opposés susceptibles de modifier la largeur de la bande $L\beta_2$ du palladium pour les alliages. En effet, les électrons $6s$ de l'or dans les alliages viennent remplir les trous de la bande $4d$ du palladium. Ceci doit augmenter la largeur de cette bande. L'accroissement de la largeur de la bande $L\beta_2$ pour l'alliage C doit être attribué à cet effet. Mais, pour les autres alliages, l'effet de l'augmentation de la distance entre les atomes de palladium domine. L'indice d'asymétrie de la bande $L\beta_2$ qui diminue progressivement indique le remplissage de la bande $4d$ pour ces alliages. La bande devient symétrique pour l'alliage A′ qui contient 60 p. 100 d'atomes d'or. C'est alors que la bande $4d$ du palladium est complètement remplie. Ce résultat confirme directement les conclusions de N. F. Mott (63) tirées des études magnétiques de ces alliages.

On remarquera, pour les alliages, que non seulement les largeurs des bandes diminuent, mais aussi que les sommets des bandes se déplacent vers les grandes énergies. Or, les calculs dans l'approximation des liaisons fortes montrent que, quand la distance entre les atomes augmente, les énergies moyennes des bandes augmentent, tandis que les largeurs diminuent.

G) **Déplacements des bandes d'émission et des discontinuités d'absorption.** — Nous allons essayer d'expliquer les déplacements observés des bandes d'émission et des discontinuités d'absorption pour les alliages par la superposition de deux effets :

1) Diminution des largeurs des bandes de conductibilité occupées à cause de l'augmentation de la distance effective entre les atomes, ce qui doit déplacer les maxima des bandes d'émission vers les grandes énergies et les discontinuités d'absorption vers les faibles énergies.

2) Déplacements possibles des bandes selon la théorie récente de J. Friedel (34) sur la structure électronique des alliages. Il faut, cependant, noter que cette théorie s'applique essentiellement à des alliages dilués, où l'on peut traiter les atomes solutés comme des impuretés en assez faible concentration ; ceci n'est pas vraiment le cas des alliages que nous avons étudiés.

En considérant les atomes solutés comme des sources ponctuelles d'un champ électrique superposé au champ du réseau, il a été montré par J. Friedel qu'en première approximation, la courbe de densité des états sera déplacée en bloc dans l'échelle des énergies, mais que la structure des bandes conservera sa forme dans l'alliage.

Friedel considère que les impuretés sont dispersées uniformément dans le métal, et il découpe le métal en polyèdres contenant chacun une impureté en son centre ; il remplace chaque polyèdre par une sphère de même volume V et suppose que toutes les sphères ont sensiblement le même rayon R. Le déplacement de la bande est alors donné par :

$$\Delta E = \frac{1}{V}\int_V V_P\, dr$$

où V_P est le potentiel de perturbation dû à l'impureté, supposé égal à $-\frac{Z}{r}\exp.(-qr)$. Dans cette dernière expression, Z est la différence de valence des deux métaux. Nous utilisons ici les unités atomiques ($e = m = \hbar = 1$). Mott (63) a montré que q est voisin de 1 unité atomique. Nous avons donc :

$$\Delta E = \frac{3}{4\pi R^3}\int_0^\infty 4\pi r^2\left(-\frac{Z}{r}\,e^{-qr}\right)dr$$

$$= -\frac{3}{R^3}\cdot\frac{Z}{q^2}$$

$$= -\frac{4\pi Zc}{v_{at}q^2}$$

où c, la concentration de l'impureté, est égal à $\frac{v_{at}}{V}$, v_{at} étant le volume atomique.

Les métaux or et palladium ne sont pas situés dans la même période du tableau de Mendeleef, mais nous pouvons supposer que l'effet de période est négligeable devant l'effet de valence de ces métaux. Le calcul montre que la bande de l'or devrait être déplacée dans l'alliage A ($c = 0,2$; $Z = -1$) vers les grandes énergies d'environ 0,2 eV. De même, la bande du palladium pour l'alliage C ($c = 0,2$; $Z = +1$) serait déplacée vers les petites énergies d'environ 0,2 eV.

Or nous trouvons que les bandes $L\beta_5$ de l'or et $L\beta_2$ du palladium pour les alliages sont déplacées toutes les deux vers les grandes énergies. De plus, la théorie de Friedel prévoit des déplacements très faibles vis-à-vis des déplacements observés. Il est cependant possible qu'une partie du déplacement pour la bande de l'or provienne de l'effet du potentiel de perturbation et que le reste provienne de l'augmentation de la distance entre les atomes d'or. Pour la bande du palladium, on peut imaginer que le petit déplacement observé résulte de deux effets opposés, l'un vers les faibles énergies dû au potentiel de perturbation, l'autre vers les grandes énergies dû à l'augmentation de la distance entre les atomes de palladium.

De même, selon Friedel, le déplacement de la limite de Fermi pour les alliages est donné par :

$$\Delta E_M \simeq Zq/(qR \operatorname{ch} qR - \operatorname{sh} qR)$$
$$\simeq 2\, Zq/(qR - 1) \exp(qR)$$

si qR est suffisamment grand.

Cette équation indique un déplacement de la limite de Fermi de l'or dans l'alliage A vers les petites énergies d'environ 0,1 eV. Rappelons que la discontinuité L_{III} de l'or dans cet alliage a bien été trouvée déplacée vers les faibles énergies, mais d'environ 1,9 eV. Il semble donc que pour ces alliages l'effet de l'augmentation de la distance entre les atomes soit beaucoup plus important que l'effet du potentiel de perturbation.

H) **Rapports $K_1 : K_2$ et $L_I : L'_I$.** — On peut s'attendre à ce que la densité des états $N(E_{max})$ à la surface de Fermi pour l'atome de palladium augmente progressivement dans ces alliages par suite du remplissage des trous dans la bande $4d$ du palladium par des électrons $6s$ de l'or. Puisque la première chute K_1 représente une transition vers la limite de Fermi, le « saut d'absorption » [1] correspondant dépend

[1] On appelle « saut d'absorption » le rapport des coefficients d'absorption pour deux longueurs d'onde très voisines de part et d'autre de la discontinuité principale.

de N(E_{max}). Il doit donc augmenter dans les alliages Au-Pd. La vari-tion du rapport des hauteurs $K_1 : K_2$ pour les alliages, comparée a- la valeur de ce rapport pour le palladium pur, vérifie qualitativeme- cette hypothèse. De même, on peut s'attendre à ce que N(E_{max}) de l- diminue dans les alliages Au-Pd, lorsque la quantité de palladi- augmente dans les alliages. Nous trouvons effectivement que le ra-port $L_I : L'_I$ diminue dans ces alliages avec le pourcentage d'or.

Selon N. F. Mott (61), N(E_{max}), pour un alliage contenant N(x) at- mes de cuivre, d'argent ou d'or et N($1 - x$) atomes de palladium, da- le cas où les niveaux d des deux atomes ont la même énergie, est do- née par :

$$N(E_{max}) = \text{const. } \varkappa (p - x)^{1/3}$$

où p est le nombre de trous positifs dans le palladium pur. Mais, lo- que les niveaux d ont des énergies différentes, N(E_{max}) est exprim- par :

$$N(E_{max}) = \text{const. } \varkappa (1 - x)\left(\frac{p - x}{1 - x}\right)^{1/3}.$$

Nos résultats sur les rapports $K_1 : K_2$ et $L_I : L'_I$ vérifient qualitati- ment les équations de Mott. Il n'est cependant pas possible de les vé- fier quantitativement parce que nos courbes de ces discontinuités - sont pas des courbes de variation du coefficient d'absorption. D'ailleu- les formules de Mott ne sont précises que si les atomes de palladi- sont arrangés d'une façon régulière dans le cristal, ce qui n'est pas- cas général. Nos alliages sont des solutions solides de substitution ;- n'ont subi aucun traitement thermique spécial susceptible de- ordonner.

I) **Déplacements des structures d'absorption.** — Pour compa- les déplacements observés des structures d'absorption dans les allia- avec ceux prévus par la théorie de Kronig, nous avons « normalisé » - structures proches et lointaines de la discontinuité L_{III} pour les allia- et pour le métal, en multipliant leur distance énergétique (en eV) à- discontinuité L_{III} de l'or pur par le carré du paramètre cristallin- L'or et le palladium appartiennent au système cubique à faces centré- a est égal à 4,07 Å pour l'or et à 3,88 Å pour le palladium. Les all- ges Au-Pd cristallisent dans le même système quelles que soient - proportions ; mais pour les alliages a variera à peu près comme - pourcentages d'or et de palladium (Loi de Vegard (2)). Ainsi, p- l'alliage A, a est égal à 4,03 Å et pour l'alliage B, a est égal à 3,96

La figure 25 montre la comparaison entre les structures normalisées pour les alliages et pour le métal pur.

La concordance entre les structures lointaines normalisées des alliages et de l'or pur est réalisée, aux erreurs d'expérience près. Nous essayerons

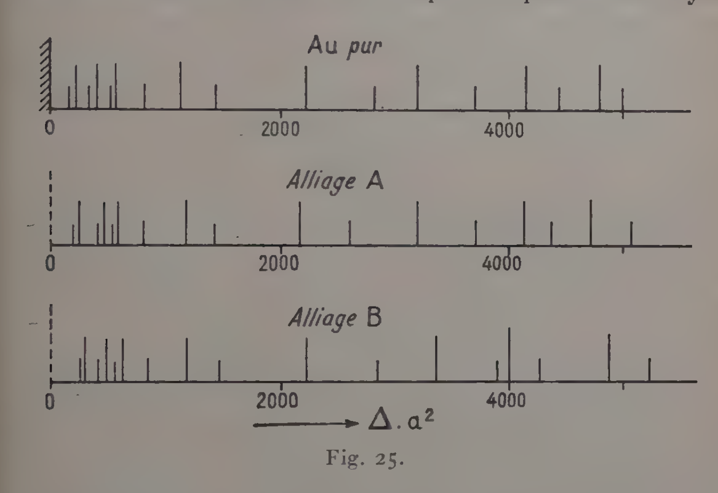


Fig. 25.

de voir plus rigoureusement la concordance entre les déplacements expérimentaux et théoriques pour les structures proches données dans le tableau XIV, mesurées avec plus de précision.

Le tableau XIV ne donne pas une comparaison directe des positions des structures, à cause du déplacement des discontinuités L_{II} et L_{III} vers les faibles énergies. Dans la colonne I du tableau XIX nous indiquons les déplacements absolus des maxima proches de la discontinuité L_{III} de l'or.

Tableau XIX

	I (déplacements observés)		II (déplacements calculés)	
	d_1	d_2	d_1	d_2
Au pur	—	—	—	—
Alliage A	1,4	3,3	0,2	0,5
Alliage B	5,7	6,7	0,7	1,5

d_1 = déplacement du premier maximum.
d_2 = déplacement du second maximum.

C. Kurylenko (52), A. Sandström (76) et Mlle Cauchois (16) tenté d'expliquer les maxima proches des discontinuités d'absorp d'après la théorie de Kronig en admettant certaines approximatio On peut effectuer, selon ces auteurs. l'identification des plans réticu res responsables des différents maxima secondaires. Pour calculer déplacements des structures d'absorption dans les alliages, nous sup serons que les plans réticulaires (200) et (220) sont responsables premier maximum de la discontinuité L_{III} et les plans (311) et (222) second. Les déplacements ainsi calculés selon la théorie de Kro figurent dans la colonne II du tableau XIX ; ils sont faibles vis-à- des déplacements observés.

Il est concevable que la bande de conductibilité occupée et les ban d'énergie dans la région inoccupée, donc les structures d'absorpt proches, soient déplacées en bloc vers les grandes énergies dans le s de Friedel. Dans ce cas les déplacements de Kronig et de Friedel s'aj teront. Mais, nous avons déjà vu que les déplacements prévus par théorie de Friedel sont très faibles.

Il apparaît ainsi que les déplacements des structures lointaines p vent être probablement interprétés par la théorie de Kronig, mais cette théorie aussi bien que celle de Friedel sont impuissantes à ex quer les déplacements des structures proches.

CONCLUSIONS

A) **Résumé des principaux résultats.** — L'étude des spectres de l'or, du palladium et de leurs alliages a été entreprise en vue d'ob nir des informations directes sur le comportement des électrons ex rieurs faiblement liés aux atomes, et la distribution des états inoccu dans les bandes de conductibilité de ces métaux.

— Pour l'or, nous avons étudié les formes des discontinuités L_I, L_{III} et M_{III}, M_{IV}, M_V. Il a été montré pour la première fois que la continuité L_I de l'or tombe en deux temps. Jusqu'à maintenant les f mes des discontinuités M n'avaient pas été déterminées, à l'except de M_V. Nous avons tenté d'expliquer les formes complexes de discontinuités en attribuant à chacune des chutes, des transiti d'absorption différentes de symétrie convenable. En plus des form des discontinuités principales, nous avons aussi étudié les structu secondaires au voisinage de ces discontinuités.

La forme de la bande $L\beta_5$ de l'or montre l'existence de l'absorpt propre dans l'anticathode ; elle a donc été corrigée pour cet effet. corrections pour l'effet instrumental ont été considérées. L'ensem des résultats nous a permis d'obtenir l'allure probable de la courbe

densité des états N(E) en fonction de l'énergie pour la bande de conductibilité. Les caractéristiques principales de l'absorption optique de l'or peuvent être expliquées par notre courbe (NE).

— Pour le palladium, nous avons étudié les formes des discontinuités d'absorption K, L_{I}, L_{II} et L_{III}. Nous avons constaté que la discontinuité K du palladium se décompose en deux chutes K_1 et K_2. La forme de la discontinuité L_{I} paraît simple, mais les discontinuités L_{II} et L_{III} présentent de fortes « raies blanches ». Les coefficients d'absorption du palladium ont été calculés au voisinage de la discontinuité L_{III} pour des écrans absorbants d'épaisseurs différentes.

Les largeurs, à mi-hauteur et à la base, de la bande $L\beta_2$ du palladium ont été mesurées. A l'aide des résultats expérimentaux, nous avons tracé la courbe de densité des états en fonction de l'énergie pour le palladium métal.

— Les bandes d'émission, $L\beta_2$ du palladium et $L\beta_5$ de l'or, ont été étudiées pour quelques alliages or-palladium. On observe que les deux bandes pour les alliages se déplacent vers les grandes énergies par rapport à celles des métaux purs. De plus, les largeurs de ces bandes diminuent, en général, pour les alliages. Ces faits, qui indiquent la modification des bandes de conductibilité occupées des deux métaux dans les alliages, sont atttribués à l'augmentation de la distance entre les atomes de palladium et d'or. Par ailleurs, le remplissage des trous dans la bande $4d$ du palladium par les électrons s de l'or se manifeste directement dans le spectre d'émission du palladium.

Notre étude montre que les discontinuités d'absorption L de l'or sont déplacées dans les alliages vers les faibles énergies. Par contre, les structures secondaires de ces discontinuités sont déplacées vers les grandes énergies par rapport à celles de l'or pur.

Le rapport des hauteurs des chutes $L_{I} : L_{I}'$ diminue progressivement pour les alliages relativement à sa valeur pour l'or pur. De même le rapport $K_1 : K_2$ augmente pour les alliages relativement à sa valeur pour le palladium pur. Ceci provient de la modification de la densité des états $N(E_{max})$ sur les surfaces de Fermi de ces atomes, en bon accord avec les prédictions théoriques de N. F. Mott.

— L'ensemble de nos résultats expérimentaux montre la supériorité, surtout en ce qui concerne la résolution des structures fines, de la méthode du cristal courbé sur la méthode du spectromètre à double cristal. En effet, nous avons apporté beaucoup de détails dans ces spectres qui n'ont pas été observés dans les travaux antérieurs effectués avec le spectromètre à deux cristaux.

B) **Suggestions pour de nouvelles études.** — Il est souhaitable pour de telles études d'améliorer la précision des mesures afin d'effectuer une analyse plus sûre des spectres. Or, la précision des mesures

dépend du pouvoir de résolution et de la dispersion donnés par l'app reil ; ceux-ci peuvent être améliorés jusqu'à un certain point en au mentant le diamètre du spectrographe. Les temps de pose croisse alors rapidement. Il est, de plus, difficile d'obtenir de bons crista de grande surface pour les appareils de grandes dimensions.

L'étude des spectres d'absorption M de l'or et L du palladium da les alliages Au-Pd reste à faire. Il serait intéressant de voir si les di continuités L du palladium sont déplacées dans ces alliages vers faibles énergies, comme on peut l'attendre d'après ce travail. U comparaison des discontinuités L et M de l'or, quant aux déplacemen dans les alliages, serait aussi intéressante. Les écrans absorbants po cette étude doivent être préparés par évaporation sous vide. Ce trav ne pourrait donc être fructueux que dans la mesure où la compositi et la structure des échantillons seraient bien connues.

Pour observer les déplacements des bandes d'émission prévus par théorie de Friedel, il serait intéressant d'étudier des alliages très p dilués. Dans ce cas, la distance entre atomes ne sera pas sensibleme changée et l'effet du potentiel de perturbation dominera. Cette étu doit nécessairement être effectuée avec un appareil donnant une pré sion bien meilleure que celle atteinte dans ce travail, mais alors un spectrographe serait beaucoup moins lumineux et les expérienc deviendraient plus difficiles. On pourrait étendre ce travail à d'autr alliages de façon à observer d'une manière systématique les effets période et de valence.

(Laboratoire de Chimie Physique
de la Faculté des Sciences de Paris).

BIBLIOGRAPHIE

(1) S. K. Allison. — *Phys. Rev.*, 1931, **38**, 203.
(2) C. S. Barrett. — *Structure of Metals*. McGraw Hill Book Cy, 1952.
(3) J. A. Bearden et C. H. Shaw. — *Phys. Rev.*, 1935, **48**, 18.
(4) J. A. Bearden et T. M. Snyder. — *Phys. Rev.*, 1941, **59**, 162.
(5) W. W. Beeman et H. Friedman. — *Phys. Rev.*, 1939, **56**, 392.
(6) D. Bohm et D. Pines. — *Phys. Rev.*, 1953, **92**, 609.
(7) C. Bonnelle et C. Mande. — *C. R. Acad. Sci.*, 1957, **245**, 2253.
(8) G. Brogren. — *Nova Acta Reg. Soc. Sc. Uppsala*, 1948, 4e série, **14**,
(9) Y. Cauchois. — *J. de Phys.*, 1932, VII, **3**, 320.
(10) Y. Cauchois. — *J. de Phys.*, 1933, VII, **4**, 61.
(11) Y. Cauchois. — *C. R. Acad. Sci.*, 1942, **215**, 465.
(12) Y. Cauchois. — *C. R. Acad. Sci.*, 1943, **216**, 529.
(13) Y. Cauchois. — *C. R. Acad. Sci.*, 1943, **216**, 762.
(14) Y. Cauchois. — *J. de Phys.*, 1945, VIII, **6**, 89.

(15) Y. Cauchois. — *J. de Phys.*, 1952, **13**, 113.
(16) Y. Cauchois. — *Acta Cryst.*, 1952, **5**, 352.
(17) Y. Cauchois. — *C. R. Acad. Sci.*, 1952, **235**, 613.
(18) Y. Cauchois. — *Phil. Mag.*, 1953, **44**, 173.
(19) Y. Cauchois. — *J. de Phys.*, 1953, **14**, 735.
(20) Y. Cauchois. — *J. de Phys.*, 1955, **16**, 253.
(21) Y. Cauchois et C. Bonnelle. — *C. R. Acad. Sci.*, 1957, **245**, 1230.
(22) Y. Cauchois et H. Hulubei. — *Tables de constantes et données numériques. I. Longueurs d'onde des émissions X et des discontinuités d'absorption X.* Paris, 1947.
(23) Y. Cauchois et I. Manescu. — *C. R. Acad. Sci.*, 1940, **210**, 172.
(24) Y. Cauchois et N. F. Mott. — *Phil. Mag.*, 1949, **11**, 1260.
(25) A. H. Compton et S. K. Allison. — *X-Rays, in theory and experiment.* New York, 1935.
(26) D. Coster et H. de Lang. — *Physica*, 1949, **15**, 351.
(27) C. G. Darwin. — *Phil. Mag.*, 1914, **27**, 325 et 675.
(28) J. Farineau. — *Ann. de Phys.*, 1938, **10**, 20.
(29) J. Farineau et M. Morand. — *J. de Phys.*, 1938, **9**, 447.
(30) C. G. Fletcher et E. P. Wohlfarth. — *Phil. Mag.*, 1951, **42**, 106.
(31) J. Friedel. — *Proc. Phys. Soc.* (London), 1952, **65** B, 769.
(32) J. Friedel. — *Phil. Mag.*, 1952, **43**, 153.
(33) J. Friedel. — *Proc. Phys. Soc.* (London), 1953, **66** A, 333.
(34) J. Friedel. — *Adv. in Phys.*, 1954, **3**, 446.
(35) B. Gauthé. — *Ann. de Phys.*, 1958, **13**, 917.
(36) B. G. Gokhale. — *Ann. de Phys.*, 1952, **7**, 8.
(37) F. Goos. — *Z. Phys.*, 1937, **106**, 606.
(38) P. Haglund. — *Arkiv Mat. Ast. o Fys.*, 1941, **28** A, n° 8.
(39) H. P. Hanson et J. Herrera. — *Phys. Rev.*, 1957, **105**, 1483.
(40) T. Hayasi. — *Sci. Repts. Tohoku Univ.*, 1949, **33**, 123 et 183; 1950, **34**, 185.
(41) D. J. Howarth. — *Proc. Roy. Soc.* (London), 1953, A **220**, 513.
(42) D. J. Howarth. — *Phys. Rev.*, 1955, **99**, 469.
(43) H. Hulubei et Y. Cauchois. — *Disq. Mat. et Phys.*, 1940, **141**, 1.
(44) H. H. Johann. — *Z. Phys.*, 1931, **69**, 185.
(45) A. J. M. Johnson. — *Phys. Rev.*, 1929, **34**, 1106.
(46) H. Jones, N. F. Mott et H. W. B. Skinner. — *Phys. Rev.*, 1934, **45**, 379.
(47) E. Jonsson. — *Thèse Uppsala*, 1928.
(48) G. F. Koster. — *Phys. Rev.*, 1955, **98**, 901.
(49) P. Krafft. — *Sitz. Akad. Wiss. Wien*, **2** A, 1931, **140**, 605.
(50) R. L. Kronig. — *Z. Phys.*, 1931, **70**, 317; 1932, **75**, 191 et 468.
(51) H. Krutter. — *Phys. Rev.*, 1935, **48**, 664.
(52) C. Kurylenko. — *Thèse Paris*, 1939.
(53) A. Laforgue. — Diplôme d'Études Supérieures, Paris, 1944.
(54) P. T. Landsberg. — *Proc. Phys. Soc.* (London), 1949, **62** A, 806.
(55) A. Lemasson. — Diplôme d'Études Supérieures, Paris, 1949.
(56) E. Lindberg. — *Z. Phys.*, 1929, **54**, 632.
(57) J. W. MacGrath. — *Phys. Rev.*, 1939, **56**, 137 et 765.
(58) D. Male et J. Trompette. — *J. de Phys.*, 1957, **18**, 128.

(59) C. Mandé. — *C. R. Acad. Sci.*, 1956, **242**, 755.
(60) L. Marton et L. B. Leder. — *Phys. Rev.*, 1954, **94**, 203.
(61) N. F. Mott. — *Proc. Phys. Soc.* (London), 1935, **47**, 571.
(62) N. F. Mott. — *Proc. Phys. Soc.* (London), 1949, **62** A, 416.
(63) N. F. Mott et H. Jones. — *Theory of the Properties of Metals Alloys*. Oxford, 1936.
(64) Muhlbach. — *Z. Wiss. Phot.*, 1937, **36**, 269.
(65) L. G. Parratt. — *Phys. Rev.*, 1938, **54**, 99.
(66) L. G. Parratt. — *Phys. Rev.*, 1939, **56**, 295.
(67) L. G. Parratt, C. F. Hempstead et E. L. Jossem. — *Phys. Rev.*, 1 **105**, 1228.
(68) W. Polaczek. — *Sitz. Akad. Wiss. Wien*, **2** A, 1939, **148**, 81.
(69) S. Raimes. — *Phil. Mag.*, 1954, **45**, 727.
(70) F. K. Richtmyer, S. W. Barnes et R. Ramberg. — *Phys. Rev.*, 1 **46**, 843.
(71) F. K. Richtmyer et R. D. Richtmyer. — *Phys. Rev.*, 1929, **34**, 574.
(72) B. A. Ross. — *Phys. Rev.*, 1933, **44**, 977.
(73) E. Rudberg et J. C. Slater. — *Phys. Rev.*, 1936, **50**, 150.
(74) A. Sandström. — *Z. Phys.*, 1930, **65**, 632.
(75) A. Sandström. — *Nova Acta Reg. Soc. Sc. Uppsala*, 1935, 4e sé **9**, n° 11.
(76) A. Sandström. — *Ark. Mat. Ast. Fys.*, 1941, **28** A, n° 12 ; 1942, **2** n° 3.
(77) H. Sauvenier. — *J. de Phys.*, 1940, **1**, 63.
(78) H. Semat. — *Phys. Rev.*, 1934, **46**, 688.
(79) C. F. E. Simons. — *Physica*, 1943, **10**, 141.
(80) H. W. B. Skinner. — *Trans. Roy. Soc.*, 1940, A **239**, 95.
(81) J. C. Slater. — *Phys. Rev.*, 1936, **49**, 537.
(82) J. A. Soules et C. H. Shaw. — *Tech. Rep. 2 Ohio State Univ. Found.*, 1954.
(83) J. Veldkamp. — *Physica*, 1935, **2**, 25.
(84) V. Weisskopf. — *Phys. Z.*, 1933, **34**, 1.
(85) V. Weisskopf et E. Wigner. — *Z. Phys.*, 1930, **63**, 54.

Imprimé avec les *Annales de Physique*. *Le Gérant* : G. Mas

DÉPÔT LÉGAL : 1960, 4e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 3380, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, P
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 4163. — 11-1

PROTECTION PHYSIQUE CONTRE LES RAYONS X [1]

Par H. IZADIAN

INTRODUCTION

L'étude des éffets des radiations ionisantes sur la matière constitue un important chapitre de la chimie physique. C'est ainsi que l'on parle des « actions chimiques et biologiques des radiations » (1) de « radiobiologie » (2), des « radiations en biologie » (14), etc.

L'action ionisante des rayons X sur la matière est bien connue aussi et, si elle sert à détecter le rayonnement et à le mesurer, cette action est aussi une des causes principales de l'effet physiologique des rayons X. Nous ne nous occuperons ici que des rayons X.

Il est admis que l'effet délétère de l'eau irradiée dans les milieux biologiques est due à la formation de H_2O_2, et aussi, en présence de l'oxygène dissous, du radical HO_2.

Pour contrecarrer les effets de l'irradiation, des substances chimiques ont été utilisées pour empêcher la formation des oxydes, substances qui sont elles-mêmes toxiques.

Le but de la recherche proposée est d'empêcher la formation des oxydes par des moyens physiques, à savoir la rupture des molécules formées au moyen de photons de fréquences appropriées.

L'énergie absorbée pour l'ionisation de l'eau, c'est-à-dire pour arracher un électron de H_2O est environ de 32,5 eV (13). De cette quantité, environ 12,5 eV servent à l'ionisation et le reste, environ 20 eV, est emmagasiné dans la molécule sous forme d'énergie d'excitation (3).

(1) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences physiques et soutenue le ...o janvier 1959 devant la Commission d'examen.

L'énergie d'excitation et l'énergie de recombinaison des ions dans l'' irradiée se transforment finalement en chaleur.

L'effet oxydant de l'eau irradiée en présence de l'oxygène dissous quatre fois plus grand que pour l'eau irradiée non aérée (4). Dans l' irradiée non aérée existent deux radicaux l'un H_2O^+ et l'autre e^-, d beaucoup se recombinent après irradiation (5).

Dans l'eau irradiée en présence de l'oxygene, chaque ionisat libère un électron qui, en se combinant ensuite avec une moléc d'oxygène, donne O_2^- (6).

L'affinité chimique de l'oxygène pour la capture d'un électron d'environ 1 eV (7). L'affinité chimique du radical positif H_2O^+ pour capture d'un électron est d'environ 10 eV.

La distance entre l'électron éjecté par irradiation et le radical H est d'environ 150 Å, tandis que la distance de l'électron à l'atc d'oxygène est d'environ 50 Å (11) (15).

Malgré la grande force d'attraction de H_2O^+ pour l'électron, la tance de l'électron à l'oxygène étant seulement environ un quart sa distance à H_2O^+, la probabilité de combinaison de l'électron a l'oxygène pour donner O_2^- est un peu plus grande que celle de combinaison avec H_2O^+.

L'expérience montre que dans la relation suivante :

$$H_2O_2 + \frac{\text{U.V.}}{5\ \text{eV}} = 2HO$$

il suffit de 5 eV pour décomposer H_2O_2 il est donc probable que n pourrons d'une façon analogue décomposer O_2^- avec une énergie in rieure à 5 eV :

$$O_2^- + \frac{\text{U.V.}}{5\ \text{eV}} \quad \text{ou} \quad \frac{\text{visible ou I. R.}}{3{,}5\text{-}1{,}5\ \text{eV}\ 1{,}5\ \text{eV}} = O_2 + e^-$$

c'est-à-dire qu'il est probable que la lumière de l'U. V. jusqu'aux I. puisse arracher l'électron de O_2^-, et dans ce cas la probabilité de rec binaison de l'électron avec le radical positif H_2O^+ augmentera d'aut pour redonner H_2O neutre.

On pourra donc dire que l'eau aérée irradiée et soumise à l'act des photons (U. V. jusqu'à I. R.) montrera les effets observés d l'eau irradiée sans oxygène, et que l'effet oxydant de l'eau irradiée présence de l'oxygène diminue des trois quarts, ainsi par conséqu que tous les effets nocifs des rayons X, dans les êtres vivants qui, définitive, ne sont probablement dus qu'à cet effet oxydant.

CHAPITRE PREMIER

Matériel et méthode d'irradiation.

I. — Matériel utilisé et méthode d'irradiation.

a) **Le tube à rayons X.** — L'installation de rayons X que nous avons utilisée, est une unité équipée pour la radiocristallographie. Le tube à rayons X lui-même, fabriqué par la Société Enraf (Hollande) d'après un brevet C. N. R. S.-Mihailovich-Rimsky (France) (17), est un canon à électrons à lentilles électrostatiques, qui permet d'avoir une distance filament-anticathode de l'ordre d'une trentaine de centimètres environ (l'anticathode, de ce fait, n'est plus sujette aux dépôts de tungstène qui risquaient d'atténuer le rayonnement et de changer ses caractéristiques). De plus, la focalisation du faisceau électronique permet d'avoir un foyer presque ponctuel. L'alimentation haute tension se fait en courant redressé par des redresseurs secs. Le tube étant vertical, la surface utile de l'anticathode étant un plan horizontal, et les électrons arrachés au filament tombant sur l'anticathode de haut en bas, le faisceau de rayons X fourni par le tube est incliné sur l'horizontale d'un angle de 6° à 10° environ.

Nous nous sommes servi exclusivement d'une anticathode de cuivre, et le tube était alimenté sous 40 kV pour un débit électronique de 2 mA. La fenêtre du tube est constituée d'une plaque de glucinium de 1 mm d'épaisseur. Le rayonnement n'a pas été filtré et nous n'avons pas déterminé non plus les doses de rayonnements reçues par l'eau irradiée.

b) **Les tubes laboratoires.** — Les tubes dont nous nous sommes servi sont des tubes de 8 mm de diamètre intérieur, en platine pur (fabriqués spécialement par les établissements Caplain Saint-André) ; en verre pyrex, ou des tubes dits « de quartz » (silice pure fondue des établissements Quartex). La longueur des différents tubes variait de 2 à 5 ou 6 cm.

Comme il sera dit plus loin, ces tubes plein d'eau sont inclinés sur l'horizontale d'un angle de 6° à 10°, avec l'ouverture libre du tube vers le bas (voir fig. 1). On constate que dans ces conditions, et pour les tubes de pyrex ou de quartz, l'eau est mieux retenue dans un tube dont le bord est à arêtes vives que dans un tube brut de coulée, tels qu'ils sont livrés dans le commerce. C'est pourquoi on se sert systématiquement de tubes soigneusement coupés au couteau à verre. Le cali-

brage extérieur des tubes a aussi son importance. Comme on dispo d'un support constitué par un cylindre de laiton qui sera décrit pl loin, on choisit sur une centaine de tubes par exemple, ceux dont calibre extérieur est tel que ces tubes glissent à frottement doux sans jeu dans le cylindre en laiton. Ce sont ces tubes ainsi sélection qui seront ensuite coupés au couteau à verre à une longueur détermi née suivant la contenance en eau qu'on veut leur donner. Il convie évidemment que les tubes soient aussi propres que possible. A cet effe tous les tubes devant servir à faire des irradiations sont soigneuseme lavés par immersion complète dans l'acide sulfurique pur (R. P. Pr labo).

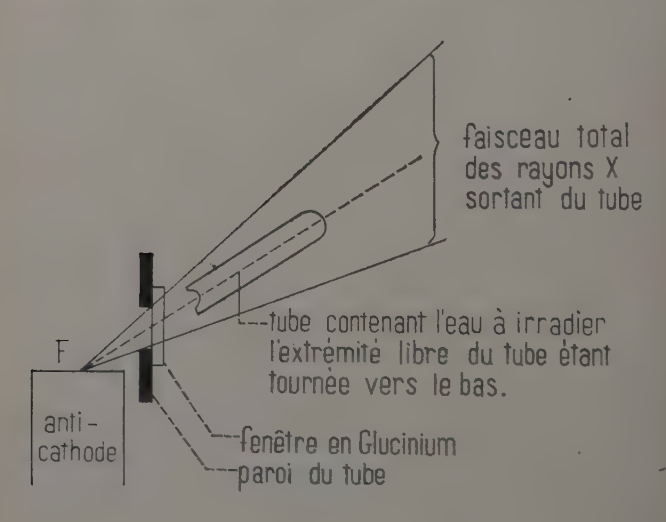


Fig. 1.

c) **Le support des tubes.** — L'installation de rayons X que nous avon décrite est prévue pour les travaux de radiocristallographie et non po des irradiations. Pour maintenir le tube laboratoire dans le faisceau rayons X, il nous a fallu satisfaire à plusieurs conditions : stabilité d support, centrage du tube d'expérience dans le faisceau, reproductib lité de l'irradiation pour les différents tubes contenant l'eau à irradie

Pour satisfaire à ces conditions, nous nous sommes servi d'un ban de réglage des établissements Beaudoin comportant un support en renversé, sur lequel peuvent coulisser habituellement les embases d chambres pour radiocristallographie. Nous avons pris, d'autre part, u support dont la base en V s'adapte sur ce banc et peut y coulisse librement, permettant ainsi d'amener dans le faisceau de rayons X un ouverture cylindrique qu'on peut orienter dans le faisceau grâce au je

des vis de réglage permettant l'orientation dans un plan vertical et celle dans un plan vertical du support en V renversé. Dans cette ouverture cylindrique, on place alors un cylindre creux de laiton ou de duralumin dans lequel on glisse le tube contenant l'eau à irradier. De cette façon l'axe de ce tube coïncide avec l'axe de l'ouverture cylindrique orientable dans le faisceau. Pour amener cet axe commun à être suivant la direction géométrique d'un rayon du faisceau X, on dispose à l'entrée de l'ouverture circulaire une plaque de plomb percée en son centre d'un trou de 0,1 mm environ et à l'autre extrémité de l'ouverture circulaire on place un verre au plomb dont une face est fluorescente et réticulée, de telle façon que la croisée du réticule coïncide avec l'axe commun, des différents cylindres. Il suffit alors, au moyen des vis de réglage du banc, d'amener le point d'impact du faisceau de rayons X, limité par le trou de 0,1 mm percé au centre de la plaque de plomb, à être à la croisée du réticule. Pour plus de sûreté on vérifie, après avoir fait effectuer à la fenêtre au plomb une rotation de 180° dans son plan que le trou était bien sur l'axe des cylindres, et on peut tenir compte, le cas échéant, du décalage observé si le trou n'était pas exactement sur cet axe. On est alors sûr que l'axe commun des cylindres coïncide avec un rayon géométrique du rayonnement fourni par le tube à rayons X.

Ces réglages préalables étant faits, on peut alors disposer, dans le support, un tube contenant l'eau à irradier. L'ouverture du tube laboratoire est dirigée vers la fenêtre du tube à rayons X, de sorte qu'entre le foyer F de ce dernier et la surface libre de l'eau irradiée, les seuls obstacles rencontrés sont une fenêtre de 1 mm d'épaisseur de béryllium et une couche d'environ 1 cm d'air. Le fait que l'ouverture libre du tube contenant l'eau à irradier soit dirigé vers le bas présente l'inconvénient suivant : la surface totale du contact air-eau est mal déterminée. Cette surface dépend en effet de la nature des tubes, et de la forme de la section de ces tubes, c'est-à-dire pour les tubes de pyrex et de quartz, de la façon dont ces tubes ont été coupés. L'erreur que cela entraîne est à l'intérieur du domaine de précision de nos dosages d'eau oxygénée, puisque les différences qu'on devrait constater ne sont pas détectables dans nos expériences.

Nous ajouterons maintenant un mot sur l'importance du support. Nous avons jugé utile de mettre le tube d'expérience dans un support métallique pour que l'irradiation soit reproductible quand on change la nature de ce tube : quartz, pyrex, platine. En effet, l'erreur apportée par un défaut de centrage du tube dans le rayonnement, aurait pu se répercuter sur le rendement en eau oxygénée de l'irradiation de la façon suivante. Supposons, en effet, le tube placé dans le faisceau avec un défaut de centrage comme sur la figure 2. Il est alors évident sur cette figure, que, toutes choses égales d'ailleurs la quantité totale de rayonnement reçue par l'eau dans un tube de pyrex ou de quartz sera

plus grande que celle reçue par l'eau dans un tube de platine, car l rayons des directions contenues dans l'angle FA, FB, traverseront l'e en bien plus grande proportion si la paroi est en pyrex ou en quai que si cette paroi est en platine, puisque quelques dizièmes de mill mètre de platine suffisent pour absorber presque totalement les rayo de notre source.

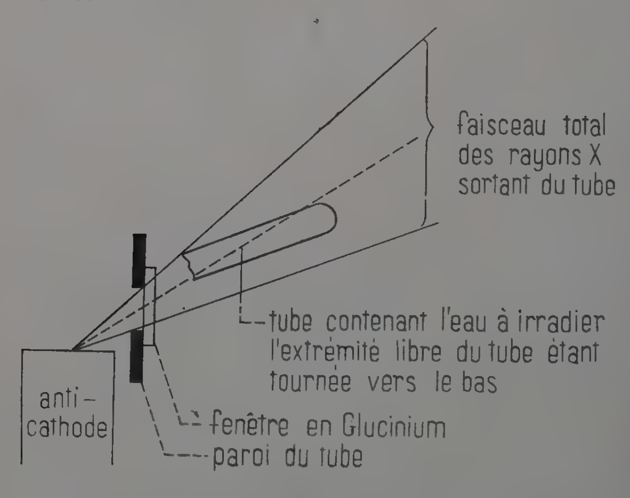


Fig. 2.

d) **Préparation de l'eau à irradier.** — Nous nous sommes servi d'u appareil à distiller en pyrex. Le ballon contenant environ 5 litres d l'eau à distiller est rempli au trois quarts seulement. Cette eau à di tiller dont nous remplissons le ballon est de l'eau déjà distillée dan un appareil en cuivre. L'eau fournie par l'appareil est recueillie dan un flacon en verre ordinaire, et transvasée ensuite dans un autre flaco de verre à bouchon rodé pour être conservée. Nous avions aussi essay de conserver cette eau dans des flacons de polythène. Nous avons alo constaté, sans chercher à expliquer ce phénomène, que, pour les mêm conditions expérimentales, l'eau conservée dans les flacons de polythèn était oxydée par les rayons X avec un rendement plus faible que l'ea conservée en flacon de verre. C'est pourquoi l'eau de nos expérience a toujours été conservée en flacon de verre.

On constate, d'autre part, que l'eau conservée en flacon de verr comme il vient d'être dit ne donne un rendement reproductible en ea oxygénée pour des irradiations identiques, que si cette eau n'est pa trop vieille. Au bout d'un certain temps qui peut varier de 2 à 15 jou

suivant les cas, le rendement en eau oxygénée baisse : nous n'avons pas essayé de déterminer les raisons de cette baisse du rendement, car on peut faire sur ce sujet beaucoup d'hypothèses. Nous nous sommes borné à contrôler de temps en temps par une expérience témoin, que le rendement, pour une eau donnée, ne variait pas. Dès lors ce rendement n'était plus le même, on repréparait de l'eau.

Enfin, dans les conditions dans lesquelles nous travaillons, on ne décèle pas de différence de rendement en eau oxygénée pour des eaux bidistillée et tridistillée. Le rendement ne varie pas non plus si on ajoute à l'eau à bidistiller un peu de permanganate de potassium, destiné à oxyder les matières organiques pouvant se trouver dans l'eau.

Tenant compte de toutes ces observations, nous nous sommes donc servi d'eau bidistillée ou tridistillée fraîchement préparée et gardée dans des flacons de verre à bouchon rodé.

e) **Technique de l'irradiation.** — Un tube d'expérience, préparé comme il a été dit, est rempli, au moyen d'une pipette de 2 cm^3, jusqu'à ce que le niveau de l'eau atteigne exactement le bord supérieur du tube. L'eau qui pourrait se trouver en trop au-dessus du tube (ménisque concave indiquant que le tube est un peu trop plein) est absorbée au moyen de papier joseph. Le tube est alors disposé sur le support avec précaution, et le support est approché à une distance connue et reproductible de la fenêtre du tube à rayons X. Le tableau de commande du tube à rayons X comporte un chronorupteur qui permet de faire varier la pose de 0 à 24 heures. Le chronorupteur n'a servi dans ces expériences, qu'à déterminer grossièrement le temps d'irradiation : on l'a toujours doublé par un chronomètre ordinaire, de sorte que les temps d'irradiation exacts sont déterminés à quelques secondes près.

L'alimentation du tube à rayons X fournit un courant haute tension stabilisé en courant et en tension. Le voltmètre haute tension, qui est un milliampèremètre relié directement à la haute tension par une résistance de l'ordre de 200 mégohms permet de déceler une variation de tension plus grande ou égale à 0,5 kV et le milliampèremètre donnant le débit électronique du tube à rayons X, sont stables à mieux de 5 p. 100 près. De toute façon la précision de nos dosages d'eau oxygénée, compte tenu évidemment du rendement en H_2O_2, ne nous a pas permis de constater de variations dues à une instabilité de l'alimentation du tube.

Quand le temps d'irradiation, déterminé à l'avance et contrôlé au chronomètre comme il vient d'être dit, est écoulé on arrête toute l'installation, on dégage le tube d'expérience avec précaution de son support et on procède au dosage de l'eau oxygénée formée comme il va être dit maintenant.

II. — Méthodes de dosage de l'eau oxygénée en solution aqueuse.

La méthode d'étude de l'irradiation de l'eau consiste essentiellem[ent] à trouver un dosage assez précis des solutions aqueuses d'eau oxyg[é]née. Ces méthodes de dosage sont assez nombreuses et on les trou[v]passées en revue dans un article (18), cité dans un livre classique ([9]). Bien que dans cet article, les auteurs donnent leur préférence [a]u dosage par le permanganate de potassium en milieu sulfurique, l[es] méthodes de dosages de Bonet-Maury et Lefort (8), puis de Favage (1[2]) sont basées sur l'emploi du sulfate de titane.

Ainsi Favage peut détecter 0,1 µg H_2O_2 par millilitre, soit 10^{-4} [g] H_2O_2 par litre, pour une prise d'essai de 1 ml, soit 1 cm^3. Il est év[i]dent que dans les dosages de radiochimie, comptent à la fois, la co[n]centration de la solution essayée et le volume de la prise d'essai. Not[re] méthode nécessite une prise d'essai de 0,5 à 1 cm^3 de solution de H_2O_2, cette solution ayant une concentration d'au moins 10^{-4} g H_2O_2, p[ar] litre. On opère donc sur des solutions ayant des concentrations d[u] même ordre que celles sur lesquelles opère Favage.

Le dosage s'effectue dans des tubes à essais en verre mince de 20 m[l] de contenance et de 14 mm de diamètre. On opère dans une pièce [à] demi-obscure, où la source de lumière est une surface de 20 × 5 c[m] environ prise sur la plaque en matière plastique translucide blanc[he] d'un négatoscope Kodak. On prend alors deux tubes à essais, l'u[n] contenant 1 ml d'eau bidistillée fraîchement préparée, l'autre conte[nant] 1 ml de la solution de H_2O_2 étudiée. On ajoute dans chaque tub[e] une goutte de SO_4H_2 pur « R. P. Prolabo », et l'on refroidit aussit[ôt] en faisant couler de l'eau froide sur les tubes. On ajoute ensuite da[ns] chaque tube environ 1/3 de millilitre d'une solution de permangana[te] de potassium de normalité 5.10^{-4}N. En tenant les deux tubes vertic[a]lement dans la même main, on les agite alors en les lançant vigoure[u]sement vers l'avant : l'agitation de cette façon est très énergique, [et] l'expérience montre qu'au bout de 20 secondes environ, la réactio[n] H_2O_2 — MnO_4K est complète. On observe alors les deux tubes p[ar] transparence devant la source de lumière décrite ci-dessus, et l'on con[s]tate qu'il y a une différence de coloration entre les deux tubes, si [la] solution contient au moins 10^{-4} g H_2O_2 par litre. Pour ajouter la sol[u]tion 5.10^{-4}N de MnO_4K, on se sert d'une microburette de 2 ml, dont [on] a mesuré le volume des gouttes pour un écoulement lent.

Quand on a constaté une différence de teinte entre les deux tubes, [on] rajoute alors du MnO_4K 5.10^{-4}N goutte à goutte et en ajoutant aus[si] dans le tube témoin un nombre égal de gouttes d'eau bidistillée [à] chaque fois. On agite entre chaque goutte ajoutée comme il a déjà é[té]

dit, et en observant chaque fois si la différence de teinte subsiste entre les deux tubes. Dans ces conditions, le dosage peut être effectué avec une erreur absolue de 0,0133 ml de solution de MnO_4K $5.10^{-4}N$, c'est-à-dire que l'erreur absolue sur la concentration en H_2O_2 est de 10^{-4} g H_2O_2 par litre Cela correspond à une erreur en plus ou en moins de 50 p. 100 environ, pour une solution contenant 10^{-4} g H_2O_2 par litre, et pour une prise d'essai de 1 ml.

Les solutions étalons d'eau oxygénée ont été préparées à partir d'eau oxygénée 110 vol « électro » pour analyses « Prolabo ». Cette solution préalablement dosée au moyen de MnO_4K $10^{-1}N$ comme habituellement, est ensuite étendue avec de l'eau bidistillée fraîchement préparée. Dans ces conditions, les courbes de dosage sont des droites.

CHAPITRE II

Résultats obtenus.

I. — **Influence de la nature de la paroi du récipient contenant l'eau à irradier.** — Nous avons pris pour cette expérience, d'une part un tube de platine de 0,85 cm³ de contenance, de 8 mm de diamètre et d'environ 2 cm de long, d'autre part un tube de verre Pyrex et un tube en silice pure fondue, ces deux tubes ayant une forme intérieure de dimensions aussi voisines que possible de celle du tube de platine. Dans ces conditions, on constate que :

1) pour des temps de pose égaux, le rendement en eau oxygénée est le même quelle que soit la nature du tube contenant l'eau, verre pyrex, « quartz » ou platine,

2) la présence d'eau dans les tubes de pyrex ou de silice n'empêche pas leur coloration en jaune puis en brun clair pour le verre pyrex, en violet gris pour la silice, colorations signalées par Choong Shin-Plaw (10),

3) les rendements en eau oxygénée ne sont pas influencés par les colorations prises par le verre ou le quartz,

4) la coloration prise par le pyrex ou par le quartz disparaît en chauffant simplement le tube coloré sur un bec Bunsen, conformément aux observations de Mayer et Guéron (16).

II. — **Comparaison des résultats obtenus avec des tubes de même section mais de longueur différente, c'est-à-dire de contenance différente.** — Ces expériences ont été faites avec des tubes de pyrex de 8 mm de diamètre toujours, et contenant 1 ml, 1,05 ml,

1,1 ml, 1,2 ml, 1,5 ml et 2 ml d'eau. Pour chaque tube, nous avon établi des courbes de rendement en eau oxygénée en fonction du temp d'irradiation, c'est-à-dire en fonction de la dose de rayonnement reçu par l'eau. Pour chaque point de ces courbes, on remplit le tube d'eau

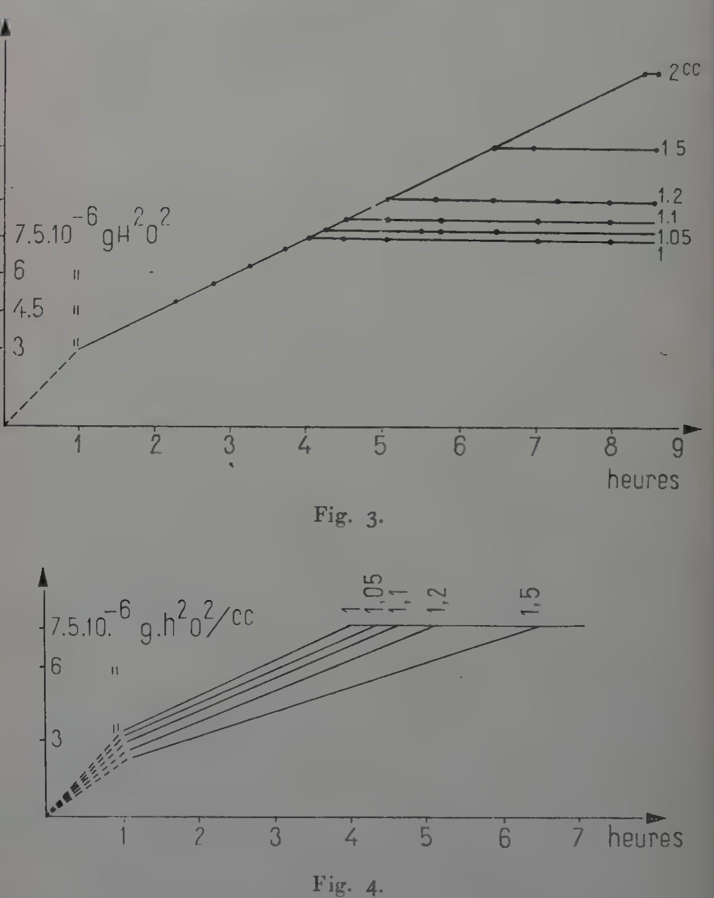


Fig. 3.

Fig. 4.

on l'irradie pendant un temps fixé d'avance ; quand ce temps est écoulé on coupe le courant d'alimentation de l'installation, on dégage le tub de son support et on procède aussitôt au dosage de l'eau oxygénée for mée, ce qui ne nécessite que 5 minutes environ.

Les courbes obtenues pour les différents tubes ont été reportées su les figures 3 et 4. Nous avons adopté deux représentations de ce courbes, l'une se déduisant de l'autre, puisque la figure 3 ne diffère d la figure 4 que par les ordonnées, dans la première on a porté en ordon

née la quantité totale en gramme d'eau oxygénée formée dans le tube, et dans la deuxième les ordonnées représentent les concentrations des solutions d'eau oxygénée obtenues.

Quel que soit le mode de représentation, chaque courbe se divise en trois parties distinctes.

1) **Pour les temps d'irradiation jusque 1 heure.** — On représente les courbes obtenues sous forme de droites, celles-ci étant confondues dans le cas de la figure 3, ce qui veut dire que la quantité totale d'eau oxygénée formée est indépendante de la contenance du tube : ceci entraîne sur la figure 4, que la concentration en eau oxygénée est plus forte au bout d'une heure dans un tube de 1 cm^3 que dans un tube de plus grande contenance. Pour traduire la précision assez médiocre des dosages d'eau oxygénées dans ce domaine, nous avons tracé les droites en pointillés.

2) **Pour les temps d'irradiation supérieurs à 1 heure.** — Après 1 heure d'irradiation, les pentes des droites obtenues changent brusquement, faisant apparaître un point qui dans la limite de précision de nos expériences semble bien être anguleux Nous n'avons pas pu expliquer pourquoi apparaît ainsi un coude brusque sur les courbes de rendement. Nous n'avons pas expliqué non plus le deuxième point anguleux qui apparaît sur les courbes quand la concentration en eau oxygénée a atteint une certaine valeur. On voit sur la figure 3 que lorsque la concentration en eau oxygénée a atteint une certaine valeur le rendement devient indépendant du temps d'irradiation. Tant que la concentration n'a pas atteint cette valeur, la quantité totale d'eau oxygénée formée reste indépendante de la contenance du tube, comme dans la première partie des courbes. Si la réaction d'oxydation de l'eau était homogène, elle serait sur les deux premières parties des courbes, d'ordre O par rapport à l'oxygène. En fait, le problème est plus compliqué. Au début de l'irradiation, il y a une certaine quantité d'oxygène dissous dans l'eau, quantité que l'on peut évaluer : ainsi le tube de 1 cm^3 en contient $4 \cdot 10^{-7}$ g. Si on admet que l'oxydation de l'eau par les rayons X en présence d oxygène se fait avec intervention de cet oxygène, de sorte qu'on peut écrire (1) : $H_2O + \frac{1}{2} O_2 = H_2O_2$, et si l'on considère le tube de 1 cm^3, tout l'oxygène préalablement dissous dans l'eau est employé pour cette réaction, après une demi-heure seulement (il faut admettre de plus dans cette hypothèse que l eau oxygénée est formée uniquement par la réaction (1), ce qui n'est certainement pas le cas puisque l'eau oxygénée se forme aussi dans l'eau à l'abri de l'oxygène). Un autre mécanisme doit être ici envisagé, qui ne pourra être précisé qu'en faisant d'autres expériences.

III. — Influence sur le rendement en eau oxygénée d'une irr diation en lumière blanche superposée à l'irradiation par l rayons X. — Si pendant l'irradiation aux rayons X on dispose un source de lumière blanche comme sur la figure 5, le rendement en ea oxygénée diminue. La lumière blanche est fournie par une lampe ord naire à filament de tungstène de 75 watts, disposée à une vingtaine

R.X
eau bidis.
20 cm
lumière
blanche

Fig. 5.

centimètres du tube en expérience pour éviter l'échauffement de l'ea par la lampe.

L'expérience a été faite avec le tube en verre pyrex de 1 cm^3, pou lequel une courbe de rendement a déjà été établie au paragraphe pré cédent, et que nous avons reportée sur la figure 6 pour la compara

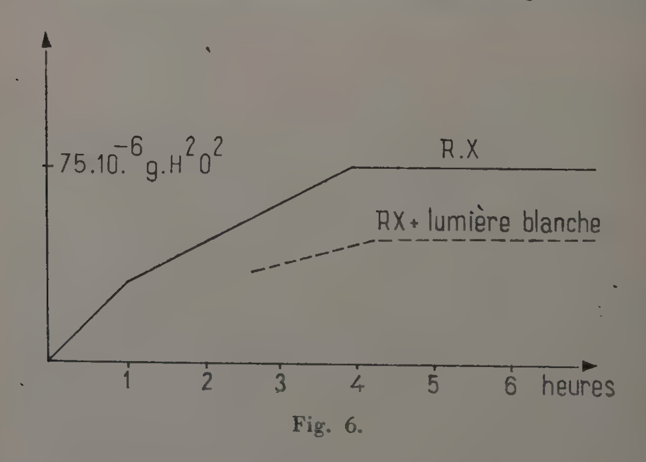


Fig. 6.

avec la courbe obtenue en superposant au rayonnement X un rayon nement blanc. On voit que, avec la lumière blanche, le rendement e eau oxygénée est environ les deux tiers de celui obtenu sans lumièr blanche.

Nous n'avons pas étudié l'action de la température sur le rendemen en eau oxygénée, mais nous signalerons que si l'effet de températur était important, nous n'aurions pas manqué de nous en apercevoir pa une dispersion des points de la courbe : nous pouvons donc dir qu'entre 18° et 25°, qui sont les limites extrêmes des température

auxquelles nous avons travaillé, l'effet dû à la température est inférieur à notre erreur expérimentale.

Nous avons de plus fait l'expérience suivante : nous avons irradié 1 cm^3 d'eau pendant 3 heures aux rayons X, puis après l'irradiation aux rayons X, nous irradions avec la lumière blanche de la lampe décrite ci-dessus pendant le même temps de 3 heures. On trouve alors une baisse de rendement inférieure à 10 p 100. Cela prouve qu'il y a bien une action spécifique du rayonnement blanc empêchant partiellement l'oxydation de l'eau par les rayons X.

CONCLUSION

Il est évident que pour la radiobiologie, l'étude de l'effet des radiations ionisantes sur l'eau est d'une importance primordiale : l'étude de l'oxydation de l'eau et des solutions aqueuses, en présence ou en l'absence d'oxygène, permet en effet de connaître l'influence de l'action indirecte de ces radiations dans les milieux biologiques. Dans notre cas particulier, nous devions essayer d'interpréter les résultats obtenus dans les études biologiques que nous avons faites, et aussi vérifier l'assertion que nous venons de faire concernant une éventuelle protection physique contre les radiations. C'est pour toutes ces raisons que nous avons entrepris de reprendre partiellement l'étude de l'action des rayons X sur l'eau en présence d'oxygène. Nous avons d'abord dû mettre au point une méthode de dosage de l'eau oxygénée dans l'eau, et nous avons choisi pour ce faire la méthode au permanganate de potassium en milieu sulfurique. Nous avons ensuite vérifié que la nature du vase contenant l'eau à irradier n'avait pas d'influence sur le rendement en eau oxygénée, cela étant vrai pour des tubes en verre pyrex, en quartz et en platine. Puis nous avons établi des courbes de rendement d'oxydation de l'eau en présence d'air, qui montrent assez nettement le rôle de l'oxygène, en égard à la forme et la dimension des tubes qui nous ont servi pour ces expériences. Nous avons enfin pu vérifier que, si l'eau irradiée par les rayons X, est en même temps soumise au rayonnement d'une lampe à incandescence ordinaire, le rendement en eau oxygénée est nettement inférieur à celui obtenu en l'absence de ce rayonnement supplémentaire.

BIBLIOGRAPHIE

(1) *Actions chimiques et biologiques des radiations*, 1955.
(2) Z.-M. Bacq et Alexander. — *Principes de Radiologie* (Masson et Cie, Paris).
(3) Z.-M. Bacq et Alexander. — *Principes de Radiologie*, 39.
(4) Z.-M. Bacq et Alexander. — *Principes de Radiologie*, 135.

(5) Z.-M. Bacq et Alexander. — *Principes de Radiologie*, 106-133.
(6) Z.-M. Bacq et Alexander. — *Principes de Radiologie*, 134.
(7) Z.-M. Bacq et Alexander. — *Principes de Radiologie*, 130.
(8) Bonet-Maury et Lefort. — *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 1948, **226**, 1363.
(9) G. Charlot et D. Bézier. — *Méthodes modernes d'analyse quantitative minérales*, 1949, **2**, 56. Masson.
(10) Choong-Shin-Plaw. — *J. Phys. Radium Fr.*, 1941, **11**, n° 1, 41-45.
(11) W. M. Dale, L. H. Gray et W. J. Meredith. — *Phil. Trans. Roy. Soc.* 1949, 2424, 33.
(12) Favage. — *Analyst.*, G. B., 1951, **76**, n° 908, 224-226.
(13) L. H. Gray. — *Proc. Roy. Soc.*, 1936, **156** A, 578.
(14) Hollander et MacGraw Hill. — *Radiation biology*, 1954.
(15) E. Lea. — *Brit. J. Radiol.*, suppl., 1947, **1**, 59.
(16) G. Mayer et J. Guéron. — *J. Chim. Phys.*, 1952, **49**, n° 4, 204-212.
(17) Z. Mihailovich et A. Rimsky. — Utilisation des dispositifs à focalisatio électrostatique des électrons pour la production de rayons X. *Un Intern. Cristallogr.*, 3e *Congr. Intern.*, Paris, F. Bagges Hofbogtr. 1954.
(18) J. S. Reichert, McNeight et Rudel. — *Industr. Engng. Chem. Anal., Ed.* 1939, **11**, 194.

Imprimé avec les *Annales de Physique*. *Le Gérant* : G. Masson

dépôt légal : 1960, 4e trimestre, n° d'ordre 3380, masson et cie, éditeurs, pari
Printed in France. imprimerie barnéoud s. a. (31.0566), laval, n° 4163. — 11-196

ÉTUDE DE LA CONVECTION FORCÉE PAR UNE MÉTHODE DE PYROMÉTRIE OPTIQUE [1]

Par Jacques FAURÉ

INTRODUCTION

La convection forcée de la chaleur a fait depuis quelques années l'objet de recherches nombreuses, aussi bien théoriques qu'expérimentales. Nous avons abordé son étude dans le cas des espaces annulaires, problème fondamental de physique appliquée : c'est en effet celui des échangeurs de chaleur à courants parallèles, et il a connu un nouveau développement avec les difficultés que pose le refroidissement des réacteurs nucléaires.

Les résultats s'expriment alors à l'aide du coefficient de convection :

$$\alpha = \frac{q_c}{T - T'}$$

q_c étant la quantité de chaleur enlevée par convection à l'unité de surface du cylindre central, T et T′ les températures respectives de ce cylindre et du fluide circulant autour.

Les premières expériences ont consisté à mesurer un coefficient de convection moyen pour un montage de dimensions fixées *a priori* ; q_c est alors liée simplement à l'élévation de température moyenne du fluide dans sa traversée du montage, T et T′ sont prises égales à la moyenne des températures respectives du noyau central et du fluide aux deux extrémités.

Malgré l'intérêt pratique des renseignements obtenus ainsi, l'ensemble des phénomènes thermiques et aérodynamiques de la convection paraît trop complexe pour qu'on puisse espérer retirer de mesures globales une compréhension de son mécanisme. Aussi les auteurs cherchent-ils de plus en plus à réaliser des mesures locales.

(1) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences physiques et soutenue le 26 octobre 1960 devant la Commission d'examen.

Celles-ci ne sont pas simples. Si l'on peut atteindre la valeur de T l'aide d'un thermocouple par exemple), l'évaluation de q_c se relie dif cilement à l'élévation de température du fluide dont la températu n'est pas uniforme dans une section. Dans les expériences du labor toire d'Etudes Thermiques de Poitiers, que le cylindre central soit température constante ou dissipe un flux uniforme, la chaleur, du moi aux alentours du point où s'effectue la mesure, est produite par eff joule, donc d'une manière aisément calculable. L'évaluation de q_c fait à partir du phénomène créant la chaleur (1).

L'exploration thermique et aérodynamique du fluide ne sert plus alc que de contrôle pour l'évaluation de T', température moyenne du flui dans la section considérée, qu'on peut déduire du flux emporté par fluide depuis l'entrée du montage.

Nos expériences appartiennent à ce groupe de recherches mais se so déroulées dans un domaine peu étudié, celui des températures élevé du noyau central (environ 800° C). Celui-ci émet alors de la lumiè visible, et il est possible de suivre les variations de sa température l'aide d'un pyromètre optique monochromatique ; il faut évidemme que le cylindre extérieur soit transparent : nous l'avons réalisé a moyen d'un tube de silice.

Cette méthode de mesure a l'avantage de n'introduire dans montage aucun élément perturbateur. Elle permet des mesur quasi ponctuelles en nombre aussi grand que nécessaire et en d' points absolument arbitraires. Nous avons pu ainsi aisément étudi les variations du coefficient de convection local, en fonction de l'abscis et de la vitesse de l'écoulement, et comparer nos résultats avec ceux d auteurs qui ont manipulé à des températures inférieures. Enfin mes rant pour une même abscisse la température suivant différents azimut nous avons pu évaluer l'influence de l'excentration du cylindre intérieu étude difficile à réaliser avec un autre système de mesure.

Cependant, la mise au point de la méthode pyrométrique nous conduit à résoudre des problèmes de physique très divers, et à effectu un certain nombre de montages préliminaires. Son exposé constitu entièrement la première partie de ce travail, mais nous avons jug nécessaire d'y insister car du soin avec lequel nous l'avons réalis dépend l'exactitude des résultats de nos expériences. L'énoncé de c résultats occupe la deuxième partie de notre étude Enfin. nous avo consacré les derniers chapitres à des études qui, bien que ne faisant p appel à la méthode pyrométrique, nous ont servi à préciser ou compl ter les hypothèses que les mesures effectuées avec celle-ci nous avaie permis d'émettre.

L'ensemble des recherches que nous avons effectué dans quatre esp ces annulaires forme ainsi un ensemble qui montre l'intérêt de cet méthode d'expérimentation : par des mesures simples, avec un pet nombre d'appareils classiques, elle nous a permis d'atteindre de nom breux résultats.

PREMIÈRE PARTIE

MESURES PRÉLIMINAIRES ET MISE AU POINT DE L'EXPÉRIMENTATION

La figure 1 montre schématiquement notre dispositif expérimental.

Entre les 2 cylindres C_1 et C_2 un courant d'air enlève de la chaleur au cylindre C_1. Les espaces annulaires utilisés sont limités extérieurement par le cylindre C_2 de silice transparente (Pursil de Quartz et Silice) de dimensions :

épaisseur : 1 mm,
longueur : 500 mm,
diamètre intérieur, suivant les expériences : 50 mm ou 21 mm.

Le cylindre intérieur C_1 est un tube d'acier austénitique (Gilby et Fodor Tophet 321), porté par effet Joule à une température telle qu'il émette de la lumière visible (de 750° C à 850° C) :

épaisseur : entre 0,09 et 0,1 mm suivant les tubes, mais indépendante de l'abscisse pour chacun d'eux,
longueur : 500 mm,
diamètre extérieur, suivant les expériences : 9,2 ou 15,2 mm.

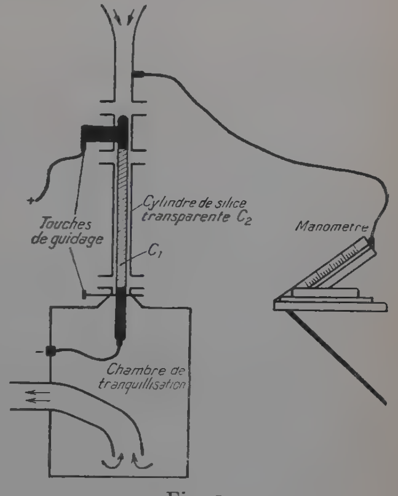


Fig. 1.

En combinant les deux cylindres extérieurs avec chacun des deux cylindres intérieurs, nous avons réalisé quatre espaces annulaires, limités respectivement par les cylindres de diamètre 50 et 9,2 ; 50 et 15,2 ; 21 et 9,2 ; 21 et 15,2 mm.

Entre ces cylindres circule un courant d'air de vitesse comprise entre 20 et 50 m/sec, il enlève par convection aux alentours d'un point à la température T une densité de flux de chaleur q_c, la température moyenne de l'air dans la section droite correspondante étant T'.

Pour déterminer en chaque point le coefficient de convection :

$$\alpha = \frac{q_c}{T - T'},$$

nous avons été amenés à résoudre les problèmes suivants :

1) Déduction de la température vraie T à partir de la mesure au pyr mètre de la température de brillance θ du point visé.

2) Calcul de la quantité de chaleur q_c à partir de la quantité q_j p duite par effet Joule en tenant compte des échanges de chaleur p rayonnement et conduction.

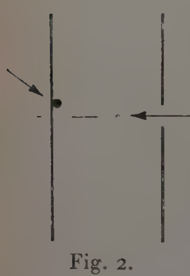
3) Détermination de la température moyenne de l'air dans une se tion donnée de l'espace annulaire.

Les trois chapitres de notre première partie répondent à ces que tions.

CHAPITRE PREMIER

Température vraie en un point de la surface métallique.

Méthode de mesure. — La température de brillance θ d'un cor mesurée par le pyromètre optique monochromatique est relative à u longueur d'onde d'environ 0,66 μ. Elle est inférieure à la températu vraie T (sauf pour un corps noir) d'autant plus que le facteur d'émissi de la substance est plus petit.


Fig. 2.

Nous avons expérimenté avec des tubes métall ques qui, portés au rouge, se recouvraient rapid ment d'une couche d'oxyde uniforme et homogè et dont l'émission se stabilise à une valeur qui p la suite reste constante avec précision ; (ce qui e d'un intérêt fondamental et que nous avons soigne sement vérifié en refaisant des expériences). Néa moins, le facteur d'émission étant nettement inf rieur à 1, nous avons comparé la température brillance avec celle d'un corps noir à la même ten pérature par la méthode classique qui consiste à vis l'intérieur du tube à travers de fines ouvertur (Méthode de Worthing (17)). Il est ainsi facile de tracer un abaq $T - \theta = f(\theta)$ (fig. 3).

Mais dans la méthode de Worthing on utilise un revêtement de fa teur d'émission élevé. Pour être valable, notre résultat nécessite de démonstrations : que la présence du trou dans le cylindre modifie peu mesure de T et que l'écart de température entre les surfaces internes externes du cylindre est négligeable.

Pour ces démonstrations nous utiliserons la valeur du facteur d'émission déduite de la figure 3, à l'aide de la formule :

$$\log_n \varepsilon_\lambda = \frac{C_2}{\lambda}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\theta}\right)$$

$$C_2 = 14\,320\ \mu/\text{degrés}$$

$$\lambda \# 0{,}66\ \mu.$$

On obtient :

$$T = 1\,000^\circ\ K \qquad \varepsilon_\lambda = 0{,}815$$

$$T = 1\,200^\circ\ K \qquad \varepsilon_\lambda = 0{,}805.$$

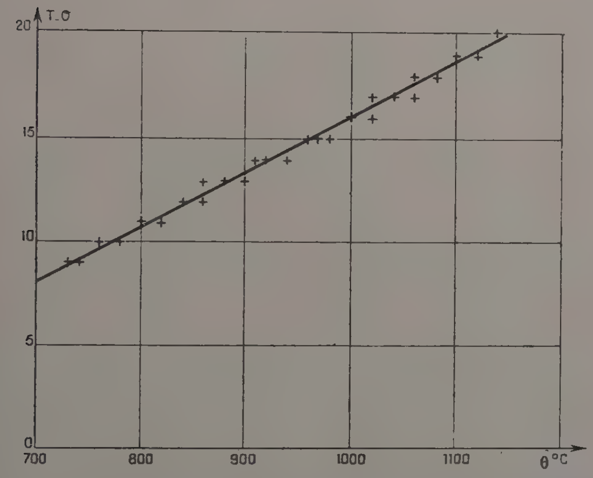


Fig. 3. — Variation de la différence entre température vraie et température de brillance en fonction de la température de brillance.

La précision donnée par ce calcul sur la valeur de ε_λ est très faible. Mais nous ne nous servirons de la valeur $\varepsilon_\lambda \# 0{,}81$ que pour évaluer des termes correctifs petits, et son imprécision ne se répercutera pas sur la valeur de T, déduite directement de θ au moyen de l'abaque de la figure 3.

Influence de l'ouverture dans la paroi du cylindre sur la mesure de T. — Calculons le facteur d'absorption de l'enceinte. Soit A le point visé avec le pyromètre, diamètralement opposé à l'ouverture. Supposons qu'un flux unité, de longueur d'onde λ tombe sur A après passage par l'ouverture. Une partie est absorbée. Le reste $(1 - \varepsilon_\lambda)$ est réfléchi de manière diffuse. Nous supposerons que cette diffusion obéit à la loi de Lambert. La fraction du flux diffusé qui ressort directement par l'ouver-

ture est égale à (d et D étant les diamètres de l'ouverture et du cylindre

$$\varphi_1 = \frac{1 - \varepsilon_\lambda}{4} \frac{d^2}{D^2}.$$

Une partie φ_2 du flux diffusé subit une nouvelle réflexion et s'échap par l'ouverture. φ_2 est très petit, car d'aucun autre point du tube on voit l'ouverture sous un angle solide plus grand que du point A (seuls les points situés sur la même section circulaire que A la voie sous un angle solide égal).

On a :

$$\varphi_2 < (1 - \varepsilon_\lambda)^2 \frac{d^2}{4D^2}.$$

En tenant compte du flux qui sort après 3, 4... n réflexions succe sives, le flux total qui s'échappe de l'enceinte est inférieur à :

$$\varphi = (1 - \varepsilon_\lambda) \frac{d^2}{4D^2} [1 + (1 - \varepsilon_\lambda) + \ldots] = \frac{d^2}{4D^2} \frac{1 - \varepsilon_\lambda}{\varepsilon_\lambda}.$$

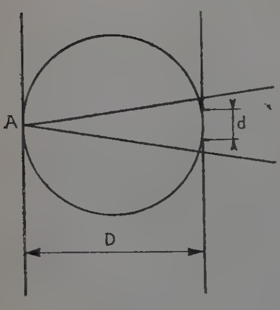


Fig. 4.

L'écart relatif $\frac{db}{b}$ entre la brillance de l'en ceinte et celle du corps noir est inférieur :

$$\frac{db}{b} < \frac{1 - \varepsilon_\lambda}{\varepsilon_\lambda} \frac{d^2}{4D^2}$$

et en dérivant la relation de Wien on pe écrire :

$$dT = \frac{\lambda T^2}{C_2} \frac{db}{b}.$$

Les ouvertures dans le tube ont un di mètre : $d = 1$ mm ; $D = 9$ mm.

Pour la longueur d'onde $\lambda = 0{,}66\ \mu$, on calcule aisément que :

à $T = 1\,000°$ K $\qquad dT < 0{,}15°$
à $T = 1\,200°$ K $\qquad dT < 0{,}20°$.

Variations de température absolument inappréciables au pyromètre.

Gradient de température dans l'épaisseur du tube métallique. – Les températures T et θ ont été mesurées, le tube étant horizontal et l trous percés loin des extrémités. Il ne pouvait y avoir de gradients lo gitudinaux de température celle-ci étant constante sur une grande éte due. Les seuls gradients appréciables ne pouvaient être que radiau L'équation de la chaleur en coordonnées cylindriques s'écrit, en régim permanent :

$$\lambda \frac{d^2T}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dT}{dr} = -P.$$

λ : conductibilité thermique de la substance.
P : quantité de chaleur produite par unité de volume.

Les conditions aux limites sont les suivantes :

$r = R$ (paroi interne) la quantité de chaleur perdue par rayonnement est égale à celle reçue (à la très petite fraction près sortant par l'ouverture) d'où :

$$\left(\frac{dT}{dr}\right)_{r=R} = 0$$

$r = R_1$ (paroi externe) la température est T_1.

La différence de température entre les deux parois est :

$$\Delta T = T - T_1 = -\frac{P}{4\lambda}\left(R_1^2 - R^2\right) + \frac{P}{2\lambda} \operatorname{Log} \frac{R_1}{R}.$$

Avec les valeurs numériques $R = 0{,}45$ cm ; $R_1 = 0{,}459$ cm ; $\lambda = 0{,}067$ (cal-cm-degrés C) ; $P = 5$ cal/sec, par centimètre carré on trouve :

$T < 0{,}01°$, ce qui est sans aucune importance.

La courbe de la figure 3 représente bien la relation liant la température de brillance à la température vraie.

Cependant il faut savoir, pour l'utiliser, dans quelle mesure la présence du cylindre de silice influe sur la valeur de la température de brillance lue sur le pyromètre.

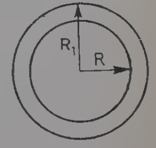


Fig. 5.

Modification du flux lumineux à la traversée du cylindre de silice. — La très grande transparence de la silice dans le spectre visible, rend l'absorption négligeable pour une épaisseur de 1 mm. Cependant la traversée du cylindre s'accompagne de réflexions sur les intersurfaces air-silice et silice-air.

Espaces annulaires centrés. — Les cylindres étant concentriques, les visées pyrométriques se font suivant des normales à leurs surfaces. Les réflexions du flux lumineux par les dioptres sont normales, alors que sur la surface oxydée il s'agit de réflexions diffuses. Cependant le système étant de révolution, il y a compensation entre ces différentes réflexions diffuses pour que le flux total réfléchi ne dépende pas de la direction visée. On peut donc traiter le problème comme si toutes les réflexions étaient normales.

Le flux lumineux réfléchi par un dioptre frappé normalement est : $\left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2 \varphi_0 = K\varphi_0$ (formule de Fresnel).

Du flux φ_0 émis par le cylindre chauffé, le premier dioptre réfléchit $K\varphi_0$ qui retombe sur la surface métallique. Celle-ci en absorbe la fraction $\varepsilon_\lambda K\varphi_0$ et renvoie $K(1 - \varepsilon_\lambda)\varphi_0$. Après les n réflexions possibles, la valeur finale du flux φ_1 qui traverse le premier dioptre est :

$$\varphi_1 = (1 - K)\varphi_0(1 + (1 - \varepsilon_\lambda)K + \left(1 - \varepsilon_\lambda^2\right)K^2 \ldots) = \frac{1 - K}{1 - (1 - \varepsilon_\lambda)K}\varphi_0.$$

De ce flux φ_1, la fraction $K\varphi_1$ revient sur le premier dioptre apr réflexion sur le second. Le dioptre interne renvoie vers l'extérieur fraction $K^2\varphi_1$ et celui-ci en définitive reçoit un flux lumineux égal à

$$\varphi_1(1 + K^2 + \dots) = \frac{\varphi_1}{1 - K^2}$$

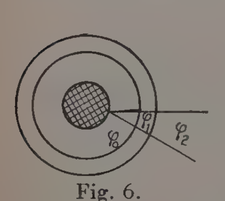


Fig. 6.

et en laisse passer la fraction :

$$\frac{\varphi_1}{1 - K^2}(1 - K) = \frac{\varphi_1}{1 + K}.$$

Nous avons négligé le flux lumineux qui, apr réflexion sur le deuxième dioptre, retraverse premier, est réfléchi par le cylindre central s'échappe après une ou plusieurs réflexions. En décomposant les opéra tions on voit aisément que :

$$\varphi_2 = \frac{\varphi_1}{1+K} \frac{1}{1 - K(1-K)^2(1-\varepsilon_\lambda)} = \varphi_0 \frac{1 - K}{[1 - K(1-K^2)(1-\varepsilon_\lambda)][1+K][1-K(1-\varepsilon_\lambda)]}$$

Données numériques : $n = 1,458$ $\varepsilon_\lambda \# 0,81$

$$\varphi_2 = 0,945\ \varphi_0.$$

La variation relative de brillance sera donc $\frac{db}{b} = 5,5$ p. 100.

D'où, en supposant que la brillance du corps émetteur varie comm celle du corps noir :

à 1 000° K $dT = 2,5$ °K
à 1 200° K $dT = 3,5$ °K.

Ces différences sont à la limite de sensibilité du pyromètre ; quoi qu' en soit, il est facile de corriger en conséquence la courbe de la figure 3.

Espaces annulaires excentrés. — Les visées sont normales au cylindr chauffé mais non aux dioptres. L'incidence maximum a lieu pour le visées perpendiculaires à la droite joignant les centres des tubes ; elle croît avec l'excentration. Avec les diamètres extrêmes (50 et 9,2 mm) et la distance maximum des centres avec laquelle nous avons expérimenté (18,5 mm) l'angle est inférieur à 47°30′.

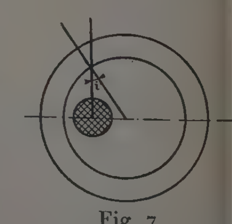


Fig. 7.

Les réflexions produisent une polarisation partielle de la lumière car la fraction du flux réfléchi n'est pas la même pour la composante parallèle au plan du dioptre (ici, à l'axe des cylindres) et pour la vibration perpendiculaire.

I_a et I_a' étant les intensités de la vibration incidente parallèle et de la vibration réfléchie, on a :

$$\frac{I_a'}{I_a} = \frac{\mathrm{tg}^2 (i - r)}{\mathrm{tg}^2 (i + r)}$$

et I_b et I'_b étant les intensités de la vibration perpendiculaire et de la vibration réfléchie :

$$\frac{I'_b}{I_b} = \frac{\sin^2(i-r)}{\sin^2(i+r)} .$$

Si $\frac{I'_a}{I_a}$ croît uniformément en fonction de i, $\frac{I'_b}{I_b}$ décroît d'abord pour s'annuler à l'incidence brewstérienne. La lumière émise par la surface n'est pas initialement polarisée. L'intensité relative du flux réfléchi varie donc en fonction de l'incidence comme la moyenne de $\frac{I'_a}{I_a}$ et $\frac{I'_b}{I_b}$. Sa croissance est très lente (du quatrième ordre en fonction de i) et au maximum d'excentration pour la traversée du premier dioptre, sa valeur est égale à $\frac{I'}{I} = 0{,}04$ au lieu de 0,035 à l'incidence nulle.

La différence avec la perte de flux à l'incidence nulle sera encore plus faible à la traversée du deuxième dioptre, la lumière ayant été partiellement polarisée par le premier dans la direction la mieux transmise.

Le calcul exact est très compliqué, mais un calcul approché suffit à montrer que l'écart entre le flux transmis à l'incidence nulle et l'incidence maximum de visée ne peut entraîner sur la mesure de θ une erreur supérieure à 0,5°.

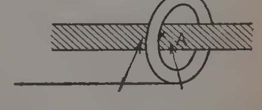


Fig. 8.

Nous l'avons d'ailleurs vérifiée par l'expérience que montre la figure 8.

En pointant, au voisinage de l'extrémité du tube, le pyromètre sur le point A, soit à travers la silice, soit directement, on distingue une très légère différence qui reste toujours à la limite de sensibilité de la méthode pyrométrique, que les cylindres soient concentriques ou non. Ces résultats semblent donc confirmer les hypothèses et les calculs précédents.

CHAPITRE II

Quantité de chaleur enlevée par convection en un point du cylindre chauffé.

La quantité de chaleur enlevée par convection en un point du cylindre central, rapportée à l'unité de surface, est par définition la quantité q_c intervenant dans le coefficient de convection. Nous l'avons déterminée à partir de l'évaluation de plusieurs grandeurs :

1) la quantité de chaleur q_j produite par effet Joule dans le volu correspondant. Elle est à l'origine du phénomène thermique étudié ;

2) la quantité de chaleur q_{r_1} dissipée par rayonnement sur la pa extérieure du tube central. Elle représente environ 20 p. 100 de q_j à température de nos expériences.

Ce sont là les termes principaux dont la soustraction permet connaître q_c. Mais dans certains cas, on ne peut négliger les échang d'énergie dans le tube métallique. Il convient donc de savoir au calculer ;

3) la quantité de chaleur $q_{c'}$ due à l'apport (positif ou négatif) chaleur au point visé par conduction dans l'épaisseur de la paroi mét lique ;

4) la quantité de chaleur q_{r_2}, bilan des échanges thermiques p rayonnement sur la face intérieure du tube central.

Chaleur produite par effet Joule. — La quantité de chaleur pr duite par effet Joule dans un élément cylindrique de 1 cm de long e égale à :

$$Q_j = \rho \frac{1}{s} I^2$$

ρ et s étant la résistivité et la surface de la section droite du tub I l'intensité du courant le traversant.

L'espace annulaire étant centré, les phénomènes aérodynamiqu sont de révolution. Nous avons cherché à ce que les phénomènes the miques le soient aussi en réalisant nos expériences avec des tub d'épaisseur e — donc de section s — constantes. Nous avons vérifié cet qualité par trois procédés : contrôle dans le vide de l'uniformité de température de brillance des tubes, mesure de cette épaisseur sur de chutes prises aux extrémités de la partie choisie, vérification de l'égali de cette épaisseur avec l'épaisseur moyenne, obtenue par une pesée.

Pour dépasser la précision de 1 p. 100 donnée par cette méthode nous aurait fallu un appareillage très compliqué. D'autre part, nou n'aurions sans doute pas trouvé de cylindres métalliques répondant nos exigences.

La mesure de l'intensité du courant, qui a varié de 75 à 140 A. a ét faite de façon à obtenir I^2 avec une erreur inférieure à 1 p. 100.

Pour connaître ρ, nous avons effectué des mesures de résistance su un élément de métal placé dans un four. Nous avons vérifié ainsi le nombres fournis par le fabricant.

T = 700° C	ρ = 111,1 μΩ/cm²/cm
T = 800° C	ρ = 114,1 μΩ/cm²/cm
T = 900° C	ρ = 117,1 μΩ/cm²/cm.

Nous pouvons donc admettre, dans les limites de notre expérimenta tion, une variation linéaire en fonction de la température. A partir d

ces données il est facile de connaître Q_j et, en divisant par la surface latérale σ de l'élément de cylindre, q_j ; ce raisonnement n'est plus suffisant dans le cas des tubes excentrés car la température n'est pas la même sur une section droite, donc également la résistivité. Il s'ensuit que la densité de courant n'est pas la même suivant toutes les génératrices. En fait les variations relatives de résistivité étant faibles on peut supposer que les équipotentielles sont des sections droites.

Entre deux sections droites :

$$\frac{d\rho}{\rho} + \frac{dI}{I} = 0$$
$$\frac{dq_j}{q_j} = \frac{d\rho}{\rho} + \frac{2dI}{I} = -\frac{d\rho}{\rho}.$$

A la température moyenne de la section $T_m = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} T(\alpha)d\alpha$ correspond la résistivité ρ_m, et la quantité de chaleur q_{j_m}.

La quantité q_j, pour le point situé sur une génératrice de température T est :

$$q_j = q_{j_m} \frac{T_m - T}{\rho_m} \cdot \frac{d\rho}{dT}.$$

Alors que si toutes les génératrices étaient à la température T elle serait :

$$q'_j = q_{j_m} \frac{T - T_m}{\rho_m} \cdot \frac{d\rho}{dT}.$$

Négliger cette correction nous aurait conduit, dans les expériences d'excentration où $T - T_m = 30°$ à une erreur de 2 p. 100 sur q_j.

Il semblerait préférable, *a priori*, d'utiliser un métal dont les variations de résistivité seraient négligeables. Nos expériences avec des tubes en monel n'ont pas été concluantes : son oxydation progressive faisait varier en fonction du temps la section de passage du courant, donc q_j.

Nous ne pouvions utiliser qu'un métal dont la couche d'oxyde, mince, protège le métal sain et ne fasse pas varier la résistance électrique.

En définitive nous avons obtenu q_j avec une précision voisine de 2 p. 100 dans nos expériences définitives. Mais l'oxydation du métal donnait à sa surface un pouvoir émissif élevé qui nous a obligé à calculer avec précision la perte intense de chaleur rayonnée qui en résultait.

Chaleur rayonnée vers l'extérieur. — Pour évaluer la perte de chaleur rayonnée, nous avons réalisé un espace annulaire analogue à celui de nos expériences de convection, mais fermé aux extrémités par des flasques métalliques, et nous y avons réalisé un vide poussé (la pression y était inférieure à 1 mm de mercure).

La chaleur produite par effet Joule était dissipée par rayonnemen ou, aux extrémités, par conduction dans les supports. La températur constante sur une très grande étendue, au centre, montrait qu

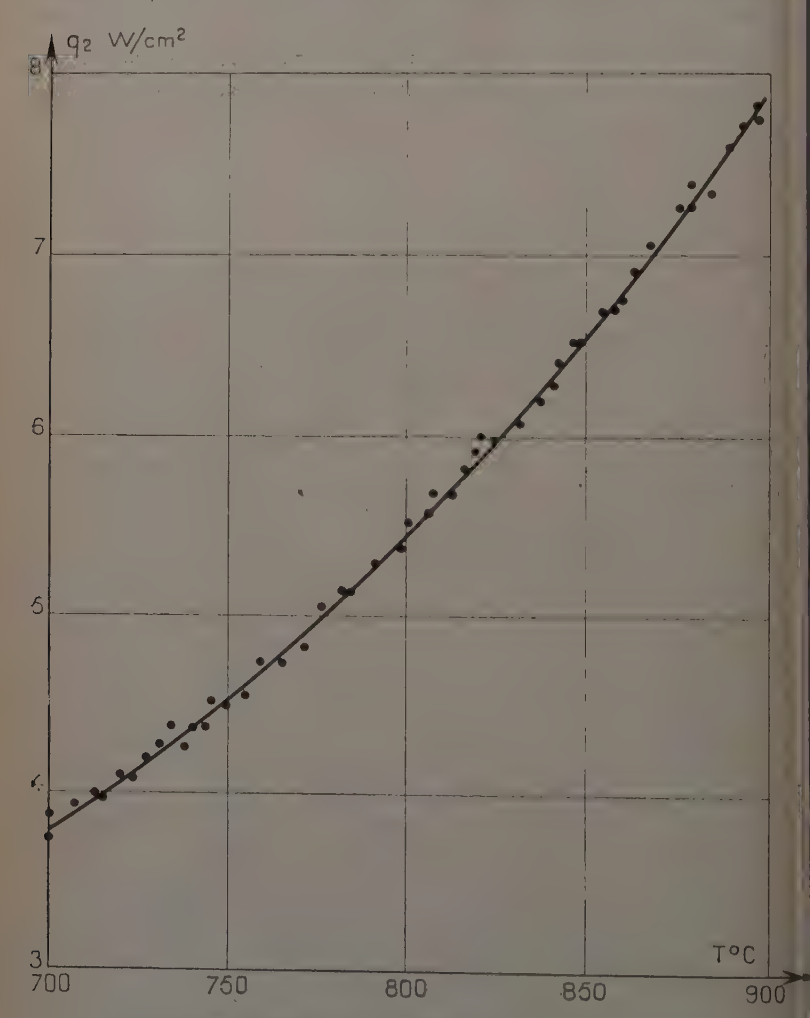


Fig. 9. — Variation de la quantité de chaleur rayonnée par centimètre carré de surface en fonction de la température vraie.

l'effet de la conduction y était négligeable. La mesure en ces points d la variation de la température en fonction de la quantité de chaleu produite par effet Joule nous a permis de tracer la courbe de la figure

donnant la variation de la quantité de chaleur q_{r_1} rayonnée par 1 cm², en fonction de sa température. L'avantage du montage utilisé consistait en ce que le cylindre de silice occupant la même position que dans le montage définitif, la fraction du flux réfléchi était la même. Ce cylindre extérieur s'échauffait un peu, la silice étant à peu près opaque aux radiations de longueur d'onde supérieure à 3,5 μ. Mais sa température absolue inférieure au tiers de celle du cylindre métallique faisait que dans l'expression en $T^4 - T_0^4$ le second terme était de l'ordre du centième du premier. Que T_0 ne fut pas la même dans chaque expérience n'avait donc qu'une influence négligeable.

Échanges de chaleur par conduction. — Le flux de chaleur passant par conduction dans une section donnée est proportionnel au gradient de température. Les épaisseurs métalliques utilisées étant très minces, il est nécessaire, pour que l'influence de la conduction soit appréciable, que le gradient de température soit important.

Des forts gradients n'existent, pour les espaces annulaires centrés que dans les premiers centimètres, alors que le coefficient de convection, loin de sa valeur limite, varie rapidement. Pour de fortes excentrations, il y en a aussi le long des sections droites. Nous allons examiner successivement ces deux cas.

Espaces annulaires centrés. — Il ne peut alors exister que des gradients de température longitudinaux. L'expérience montre que la température croît rapidement pour se stabiliser vers une abscisse de l'ordre de 20 ou 30 cm suivant les montages.

A une abscisse x, le flux φ traversant la section droite de surface s est égal à :

$$\varphi = -\lambda \frac{dT(x)}{dx} s$$

(λ conductibilité thermique).

Un calcul classique permet d'écrire :

$$q_{c'} = \lambda e \frac{d^2T}{dx^2}$$

Fig. 10.

e : épaisseur du cylindre est de l'ordre de 0,01 cm.
$\lambda = 0{,}062$ cal/cm²/cm °C à $T = 800°$ C.

La précision sur le tracé de $\left(\frac{dT}{dx}\right) = f(x)$ régulièrement décroissante, était suffisante pour permettre d'évaluer $q_{c'}$ (toujours négligeable pour $x > 10$ cm) qui s'est élevé au maximum à 2 p. 100 de la chaleur enlevée par convection q_c.

Espaces annulaires excentrés. — Les fortes excentrations sont causes variations rapides de la température suivant l'azimut le long de chaq section droite. Nous pouvons évaluer de la même manière que pré demment le flux de chaleur apporté par conduction et dissipé auto d'un point. Soit un élément cylindrique de longueur unité. Le flux chaleur traversant la section définie par l'angle à av une section origine est :

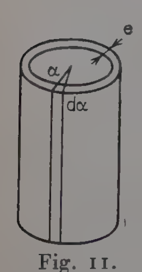


Fig. 11.

$$\varphi_\alpha = -\lambda \frac{dT}{Rd\alpha} e.$$

Donc ramené à l'unité de surface autour de ce génératrice, il s'ajoute, au flux produit par effet Jou le flux :

$$q_{c'} = \lambda \frac{d^2T}{R^2 d\alpha^2} . Rd\alpha . \frac{2\pi}{d\alpha} . \frac{1}{2\pi R} = \lambda \frac{d^2T}{R^2 d\alpha^2} e.$$

Le coefficient $\lambda e = 0{,}25 . 10^{-2}$ est faible, heureus ment, car le tracé de la courbe $dT(\alpha) = f(\alpha)$ qui comporte un maximu est très imprécis. $q_{c'}$ est défini à 20 ou 30 p. 100 près ce qui entraî dans les cas les plus défavorables une imprécision de 2 p. 100 sur q Néanmoins, en général, $q_{c'}$ est très petit et l'erreur commise sur terme ne se répercute pas sur q_c.

Échanges de chaleur par rayonnement interne. — La tempér ture du tube métallique n'étant pas uniforme, chaque élément de surface interne émet par rayonnement une quantité de chaleur diff rente de celle qu'il absorbe. Le bilan de ces échanges n'est pas toujou négligeable. Il peut se calculer dans les cas simples de nos expérience connaissant le facteur d'émission total ε de la surface. Nous avo déterminé celui-ci à partir de la figure 9 et avons obtenu les résulta suivants :

T = 1 000° K	ε = 0,725
T = 1 050° K	ε = 0,722
T = 1 100° K	ε = 0,727
T = 1 150° K	ε = 0,725

L'imprécision des mesures dépasse largement les variations calculé de ε. Nous pouvons donc le considérer comme constant et égal à 0,7 d'autant plus qu'il ne s'agit ici que d'évaluer un terme correctif.

Bilan énergétique pour un élément de surface. — La répartition de ter pérature sur le cylindre étant supposée quelconque, décomposons- arbitrairement en deux parties. Le milieu 1 est formé par le petit él ment de surface dS_1 à la température T_1, le milieu 2 par le reste cylindre, infiniment grand par rapport à dS_1. Tout le flux φ_1 ém

par dS_1 est absorbé par le milieu 2 après une ou plusieurs réflexions. Du flux φ_2, émis par le milieu 2 une partie $\varphi_{2\to1}$ tombe sur dS_1 qui en absorbe la fraction ε. Le reste $\varphi_{2\to2}$ subit une absorption partielle par le milieu 2 qui en réfléchit $\varphi_{2\to2}$ (1 — ε) et il en tombe sur dS_1 la fraction : $\varphi_{2\to2\to1}$ (1 — ε).

On peut distinguer ainsi des fractions du flux φ_2 qui aboutissent sur dS_1 après 3, 4 ... n réflexions, toujours absorbées dans la proportion ε. Les flux $\varphi_{2\to1}$, $\varphi_{2\to2\to1}$, $\varphi_{2\to2\ldots2\to1}$ seraient égaux dans le cas d'un corps noir à température uniforme. Nous admettrons qu'il en est de même ici, les variations de température dans nos expériences étant suffisamment lentes. L'écart avec $\varphi_{2\to1}$ croît au fur et à mesure que le nombre de réflexions est plus grand, mais une fraction plus faible de ce flux arrive sur dS_1. Le flux total absorbé par dS_1 est égal à :

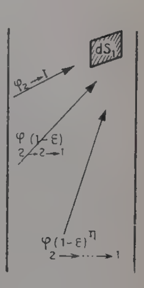


Fig. 12.

$$\varphi_{2\to1}\,\varepsilon[1 + (1 - \varepsilon) + (1 - \varepsilon^2) + \ldots] = \varphi_{2\to1}.$$

Le bilan de l'énergie rayonnée par la surface très petite dS_1 est la quantité de chaleur :

$$q_{r_1} dS_1 = \varphi_2 - \varphi_{2\to1}.$$

Nous allons calculer ces valeurs.

M_1 étant un point de dS_1, soit B_1 sa brillance et B_2 celle de dS_2, un autre élément de surface entourant le point M_2.

Le flux émis par dS_1 vers dS_2 est égal à :

$$d(\varphi_{1\to2}) = \frac{B_1 dS_1 \cos.\gamma_1 \cos.\gamma_2}{d^2} . dS_2 .$$

γ_1 et γ_2 angles des normales des plans de dS_1 et dS_2 avec la droite M_1M_2 sont tels que :

$$\cos\gamma_1 = \cos\gamma_2 = \cos\beta\cos\delta = \cos\delta\sin\frac{\alpha}{2}$$

(fig. 13)

$$d^2 = \overline{M_1M_2}^2 = 4R^2\sin^2\frac{\alpha}{2}(1 + \mathrm{tg}^2\,\delta).$$

On peut écrire :

$$d\varphi_{1-2} = \frac{B_1 dS_1 dS_2}{4R^2}\cos^4\delta$$

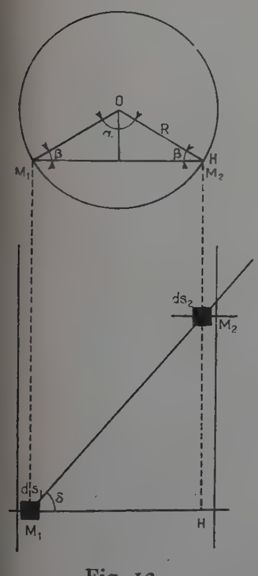


Fig. 13.

de même le flux émis de dS_2 sur dS_1 s'écrit :

$$d\varphi_{2\to1} = \frac{B_2 dS_2 dS_1}{4R^2}\cos^4\delta.$$

Evaluons la surface dS_2 :

$$dS_2 = Rd\alpha \times d(M_2H) = 2R^2 \frac{\sin\frac{\alpha}{2}}{\cos^2\delta} . d\alpha . d\delta$$

$$\varphi_1 = B_1\pi dS_1 = \sigma\varepsilon T_1^4 dS_1$$

$$\varphi_{2\to1} = \frac{dS_1}{2}\int_{\alpha=0}^{\alpha=2\pi}\int_{\delta=-\frac{\pi}{2}}^{\delta=\frac{\pi}{2}} B_2(\alpha, \delta) \sin\alpha . \cos^2\delta . d\alpha . d\delta.$$

$\theta(\alpha, \delta)$ étant la température du point défini par α et δ ; en suppos
le cylindre de longueur infinie, on écrit :

$$q_{r_2} = \sigma\varepsilon\left[T^4 - \frac{1}{2\pi}\int_{\alpha=0}^{\alpha=2\pi}\int_{\delta=-\frac{\pi}{2}}^{\delta=\frac{\pi}{2}} \theta^4(\alpha, \delta) \sin\frac{\alpha}{2} . \cos^2\delta . d\alpha . d\delta\right]$$

Nous allons calculer cette fonction dans les cas, déjà vus pou
conduction, où les variations de θ sont assez rapides pour ne pas ren
ce bilan négligeable.

Espaces annulaires centrés. — La variation de température s'effectu
uniquement suivant des génératrices, la température θ ne dépend
de la côte z du point M_2, l'origine étant prise sur la section droite p
sant en M_1.

On peut écrire q_{r_2} en fonction de $a = \frac{z}{2R}$:

$$q_{r_2} = \sigma\varepsilon\left[T^4 - \frac{1}{2}\int_{a_0}^{a_1}\theta^4(a)\left(2 - \frac{|a|(2a^2+3)}{(a^2+1)^{3/2}}\right)da\right]$$

$y_{(a)} = 2 - \frac{|a|(2a^2+3)}{(a^2+1)^{3/2}}$ est très rapidement décroissante.

En intégrant entre -3 et $+3$, le résultat ne diffère que de $\frac{3}{1\,00}$
celui obtenu en intégrant entre $-\infty$ et $+\infty$.

Cela signifie que seuls interviennent les éléments de surface proc
du point visé ; en posant $T - \theta_{(a)} = t(a)$, on obtient :

$$q_{r_2} = 2\sigma\varepsilon T^3\int_{-3}^{+3} t(a)y_{(a)}da.$$

La correction est négligeable sauf sur les premiers centimètres ou
la négligeant on risquerait de sous-estimer légèrement (3 p. 100
maximum) le coefficient de convection.

Espaces annulaires excentrés. — Loin des extrémités la température p
être considérée comme constante sur chaque génératrice mais, quand
cylindres ne sont pas concentriques, elle ne l'est plus sur une sect

droite. La température $\theta(\alpha, \delta)$ est indépendante de δ. La valeur de q_{r_2} peut s'écrire :

$$q_{r_2} = \sigma\varepsilon\left[T^4 - \frac{1}{4}\int_{\alpha=0}^{\alpha=2\pi}\theta^4(\alpha)\sin\frac{\alpha}{2}\,d\alpha\right].$$

Ici encore on peut poser $T - \theta(\alpha) = t(\alpha)$ car les variations relatives n'ont pas dépassé 7 p. 100. Donc :

$$q_{r_2} = \sigma\varepsilon T^3\int_0^{2\pi} t(\alpha)\sin\frac{\alpha}{2}\,d\alpha.$$

Le calcul de cette intégrale nous a montré que pour les cas extrêmes, q_{r_2} pouvait atteindre 40 p. 100 de q_c. Ce calcul était donc indispensable.

Nous pensons que les approximations faites : longueur infinie du cylindre, validité de la loi de Lambert, flux reçu par la surface dS_1 égal à $\varphi_{2\to 1}$, n'ont pas faussé la valeur de q_{r_2}. L'erreur maximum due à l'imprécision des mesures est d'environ 6 p. 100. Le plus souvent cette erreur ne se répercutera pas de manière sensible sur q_c.

Nous avons négligé la convection naturelle à l'intérieur du tube métallique. Celui-ci étroit, long, fermé aux extrémités, avait une forme peu propice aux développements des mouvements convectifs. Nous appuyant sur les résultats connus (19) nous n'avons pas tenu compte de ces échanges qui sont infimes, à cette température, devant ceux qui ont lieu par rayonnement.

Précision obtenue sur la valeur de q_c. — Nous avons évalué les différents termes dont la combinaison permet de déduire q_c :

$$q_c = q_j - q_{r_1} + q_{c'} + q_{r_2}.$$

Les deux premiers sont les plus importants et c'est en général de leur mesure que dépend la précision obtenue sur q_c. Il est intéressant d'opérer dans des conditions où q_c représente la plus grande fraction possible de q_j, où q_{r_1} est petit devant q_c.

Or q_c croît avec la vitesse de l'écoulement et, q_{r_1}, très rapidement, avec la température. La précision sera donc d'autant meilleure que les mesures s'effectueront à plus grande vitesse et plus basse température. Mais en température nous ne pouvons pas descendre en dessous de 750° C, la lecture pyrométrique n'étant plus possible. Et dans un écoulement d'air de vitesse supérieure à 50 m/sec le tube métallique, très léger et très mince, se mettait à flotter. Suivant ces deux paramètres, vitesse et température, la précision de nos mesures de q_c s'inscrit dans le tableau de la figure 14.

Ce tableau n'a pu être établi qu'à l'aide des expériences de conv
tion que nous exposerons dans la deuxième partie. Nous l'avons cep
dant donné dès ce paragraphe afin de faire les remarques suivantes

1) cette méthode ne peut être utilisée que dans un intervalle de te
pérature réduit ; afin que le rayonnement ne masque pas le phénom
de convection, il est nécessaire de rester à $T < 850^{o}$ C ;

2) il semble très difficile de dépasser la précision de 3 p. 100, d
les meilleures conditions par cette méthode. Mais sa souplesse d'inv
tigation compense largement ses inconvénients dans la zone où n
avons manipulé. Les résultats cohérents qu'elle nous a fournis son
preuve de son efficacité.

U m/s \ °C	850	800	750
10	11 p. 100	9 p. 100	8 p. 100
30	6 »	5 »	4,5 »
50	4 »	3,5 »	3 »

Fig. 14.

CHAPITRE III

Vitesse et température moyennes de l'écoulement fluide.

Il y a deux grandeurs qui, conventionnellement, définissent un éc
lement dans l'étude de la convection, sa vitesse et sa température moy
nes. Dans nos montages elles sont intimement liées l'une à l'aut
l'augmentation de température moyenne, qui atteint 120° avec l'esp
annulaire le plus étroit (21 — 15,2 cm), fait croître la vitesse de l'éc
lement avec l'abscisse.

Au cours d'une expérience, le débit masse D cependant reste consta
Nous le déterminons à l'aide de la différence entre la pression ambia
et la pression statique dans le collecteur dont la section est connue.

Il sert à la fois à la détermination de la température moyenne et
la vitesse moyenne dans une section donnée. La température moyenne
est calculée à partir de q_c. D'après les résultats du chapitre précéde
il est en effet possible de tracer la courbe $q_c = f(x)$ et, par pla
métrage de connaître la quantité de chaleur :

$$Q(x) = \int_0^x q_c dx$$

emportée par le fluide entre l'abscisse o et x. Ce qui permet de calculer l'élévation de température à l'abscisse x :

$$\Delta T' \Big/_0^x = \frac{Q}{C_p D}$$

C_p étant la capacité calorifique de l'air.

La courbe $q_c = f(x)$ n'est pas connue pour les petites valeurs de x (la température de brillance sur les premiers centimètres est trop basse pour être mesurée). Mais cette imprécision influe peu sur $Q(x)$, d'autant moins que x est grand. De plus, intervient pour le calcul de α :

$$T - T' = T - \left(T_e + \Delta T' \Big/_0^x\right)$$

T_e étant la température d'entrée. L'erreur relative sur $Q(x)$ et $\Delta T'$ influera peu sur $T - T'$ qui est beaucoup plus grand.

Connaissant la température moyenne du fluide, son débit masse et la section de l'espace annulaire, il est facile de calculer sa vitesse moyenne dans une section quelconque.

Nous avons d'ailleurs contrôlé ces calculs, comme nous l'avions mentionné dans l'introduction, par une exploration de l'écoulement fluide au moyen d'un thermocouple et d'un pitot (3e partie, chap. Ier).

Il est d'ailleurs une autre vérification immédiate que nous avons faite : par la méthode de calcul énoncée on peut calculer la température de sortie du fluide : celle-ci doit être celle du fluide qui traverse la chambre de tranquillisation, car il y est brassé et l'homogénéisation est réalisée. Après avoir calorifugé la chambre, nous avons mesuré sa température qui s'est trouvée égale à celle calculée par la méthode précédente à 2 p. 100 près, imprécision sans répercussion sur le calcul de α.

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE DU COEFFICIENT DE CONVECTION LOCAL

Nous avons expérimenté à l'aide de quatre espaces annulaires de diamètre extérieur $D_2 = 50$ ou 21 mm, de diamètre intérieur $D_1 = 15{,}2$ ou 9,2 mm. Les résultats obtenus ainsi peuvent sans doute être étendus à des montages analogues mais de cotes différentes. Cependant les écoulements étudiés avaient un certain nombre d'éléments communs, que nous allons définir afin de bien préciser nos conditions expérimentales.

L'écoulement d'air, initialement à pression atmosphérique, pénètre dans le montage par un collecteur de profil étudié ; il rencontre d'abord

une électrode cylindrique en cuivre de longueur 10 cm, dont la part avant est hémisphérique ; elle est de même diamètre que le cylind intérieur qui est rivé sur elle. Nous avions envisagé de faire varier longueur de cette électrode qui n'apporte pas de chaleur à l'air, façon que le phénomène thermique débute plus ou moins loin l'entrée de l'espace annulaire. Mais les très faibles divergences du coe ficient de convection constatées par les auteurs qui ont effectué syst matiquement ces expériences (15) nous ont incités à abandonner c aspect de l'étude : le très gros flux d chaleur reçu par l'air quand il aborde partie chauffée désorganise l'écoulemen près de celle-ci, et une désorganisatio analogue se produit quelle que soit l longueur d'espace annulaire parcouru au préalable.

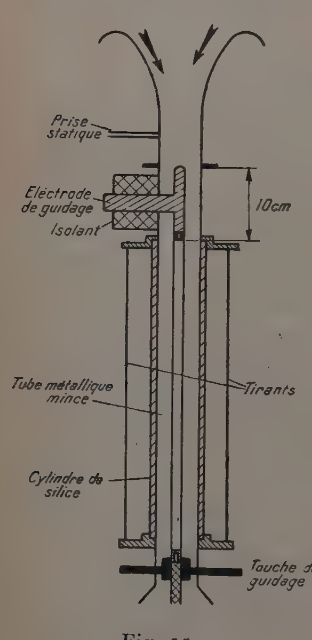


Fig. 15.

Cette électrode de cuivre est soudée la touche de guidage profilée qui perme l'arrivée du courant électrique.

L'air entre ensuite en contact avec l tube d'acier mince. Celui-ci est emboît autour de l'électrode sur une longueu de 2 cm afin d'assurer un bon contac électrique. Sur ces 2 cm, le dégagemen de chaleur est négligeable, mais sur le 50 cm suivants où la section de passag du courant est réduite à la section d tube mince, elle est intense. Ce sont ce 50 cm qui constituent la partie expéri mentale, les abscisses mesurées ayan pour origine le point où débute le phé nomène thermique ($0 < x < 50$). L tube d'acier est prolongé par une autr électrode de cuivre qui passe à traver une touche de guidage. A son extrémité aval, l'électrode est fixée sur u câble souple qui, par l'intérieur de la chambre de tranquillisation, l relie à une borne isolée où se fixe le câble électrique d'amenée de cou rant (voir fig. 1 et 15). La section de la chambre, cent fois plus grand que celle du plus large des espaces annulaires étudiés, amortit les vibra tions aérodynamiques du ventilateur qui, relié par un tube souple, crée la dépression nécessaire à la production de l'écoulement.

Nous avons été conduit à limiter la longueur expérimentale à 50 cm pour des raisons d'ordre mécanique : nous désirions avoir une bonn précision sur la mesure des positions respectives des axes des cylindres or le tube intérieur, mince, était susceptible de se déformer sous le contraintes thermiques que lui imposaient nos expériences. Après diver

tâtonnements il s'est avéré que la longueur utilisée était la limite supérieure acceptable.

En définitive nos expériences se divisent en deux groupes.

1) Etude de la convection dans les espaces annulaires centrés :

Nous avons mesuré les variations de α en fonction de l'abscisse et de la vitesse de l'écoulement, et fait un essai de coordination des résultats obtenus dans les montages différents.

2) Etude de l'influence de l'excentration.

La mesure de α en divers points d'une section droite pour une excentration donnée nous a permis d'évaluer l'influence de ce paramètre sur le phénomène convectif.

L'ensemble de ces résultats constitue la deuxième partie de notre exposé.

CHAPITRE PREMIER

Convection dans les espaces annulaires centrés.

Variation de α en fonction de l'abscisse. — Les mesures du coefficient de convection en fonction de l abscisse n'ont pu avoir lieu sur les points situés sur les premiers centimètres du cylindre chauffé : l'effet convectif y est si intense, ainsi que la conduction de la chaleur du tube chauffé à l'électrode froide, qu'il nous a été impossible d'atteindre en ces points une température suffisante pour permettre les mesures pyrométriques. Les courbes $\alpha = f(x)$ n'ont pu être tracées qu'à partir de $x = 2$ cm pour le cylindre intérieur de diamètre $D_1 = 9{,}2$ mm et de $x = 4$ cm pour $D_1 = 15{,}2$ mm. Aux abscisses supérieures les courbes sont faciles à tracer. A une vitesse d'entrée donnée, quel que soit l'espace annulaire, la fonction décroît très rapidement pour x petit, puis de plus en plus lentement. Les courbes obtenues avec une disposition géométrique ont d'ailleurs une allure indépendante de la vitesse. La figure 16 représente les résultats obtenus avec les quatre montages étudiés pour une vitesse moyenne d'entrée de 30 m/sec. A partir de nos expériences nous pouvons classer les espaces annulaires en deux groupes.

Espaces annulaires larges. — Ce sont ceux dans lesquels le cylindre extérieur est trop grand pour que sa présence influe sensiblement sur la convection autour du cylindre central. Cela correspond à nos expériences où $D_2 = 50$ cm. Le cylindre chauffé eût été placé longitudinalement dans une soufflerie que la répartition de la température de surface eût été vraisemblablement la même. Bien entendu l'élévation de température moyenne du fluide eût été plus faible, mais cela n'aurait

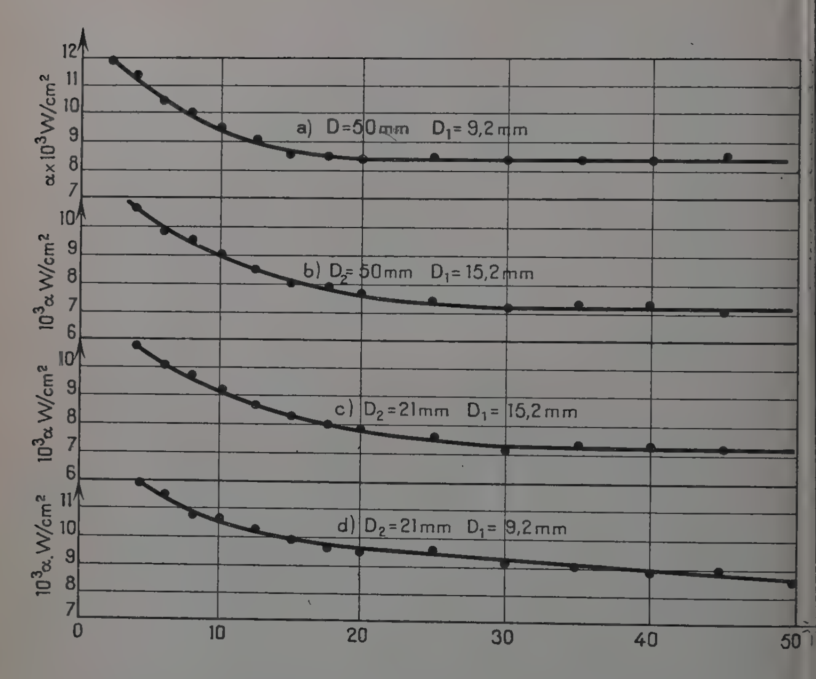


Fig. 16. — Variation de $\alpha = f(x)$. Vitesse de l'air, à l'entrée, ramené aux conditions normales : 30 m/seconde.

pas eu d'influence sur α, une variation de T′ égale à 20° n'entraînan qu'une variation relative $\frac{d\alpha}{\alpha} = \frac{3}{100}$, différence cachée par les erreurs d[u] mesures.

Pour caractériser ces écoulements nous devrons donc choisir une lon gueur de référence ne tenant compte que des dimensions du cylindr intérieur. Les courbes *a* et *b* de la figure 16 montrent que le coefficien de convection α atteint une valeur limite, pour une abscisse, indépen dante de la vitesse d'après nos expériences, d'environ 19 cm pour l[e] cylindre central de diamètre $D_1 = 9{,}2$ mm et 30 cm pour celui de dia mètre $D_1 = 15{,}2$ mm.

Ces deux rapports $\frac{19}{9{,}2}$ et $\frac{30}{15{,}2}$ # 20 nous confirment bien que la lon gueur de référence *d* de l'écoulement ne dépend dans ce cas-là que de[s] dimensions du cylindre chauffé Nous la prendrons égale à D_1, défini tion analogue à celle utilisée pour les écoulements dans les tubes ; et l[e] coefficient de convection limite semble donc atteint pour une lon gueur *l* # 20 *d*.

Espaces annulaires étroits. — Lorsque le cylindre extérieur a un diamètre de 21 mm, on ne peut négliger l'influence de cette paroi. La convection sur le cylindre central s'en trouve modifiée. Si nous voulons, comme précédemment, introduire une longueur de référence caractérisant l'écoulement, il faudra en tenir compte. Les courbes *c* et *d* de la figure 16, qui représentent la variation de α dans ces montages diffèrent entre elles notablement : alors que, pour le plus étroit (21 mm ; 15,2 mm, courbe *c*) le coefficient de convection atteint une limite aux environs de 28 cm, pour le plus large (21 mm-9,2 mm; courbe *d*) il est impossible d'en distinguer une dans les limites de l'expérience. A son extrémité la courbe semble avoir une pente notable.

A partir de cette constatation nous pourrions choisir comme longueur de référence $d = D_2 - D_1$ définition du diamètre hydraulique utilisée par Reynolds. Pour le canal limité par les cylindres $D_2 = 21$ mm ; $D_1 = 15,2$ mm ; $d = 5,8$ mm. Pour $D_2 = 21$ mm ; $D_1 = 9,2$ mm ; $d = 11,8$ mm. Il est alors impossible de trouver une relation du même genre que celle énoncée précédemment.

Nous avons préféré prendre $d = \frac{\pi\left(D_2^2 - D_1^2\right)}{\pi D_1} = (D_2 - D_1)\left(1 + \frac{D_2}{D_1}\right)$ proportionnelle au rapport de la section de passage au périmètre chauffé. Cette définition choisie par Nusselt a été utilisée par de nombreux auteurs (6) (15).

Alors lorsque :

$$D_2 = 21 \text{ mm}, \quad D_1 = 15,2 \text{ mm} : d = 14 \text{ mm}.$$
$$D_2 = 21 \text{ mm}, \quad D_1 = 9,2 \text{ mm} : d = 39 \text{ mm}.$$

Nous trouvons pour le premier montage que, comme au paragraphe précédent, α a pratiquement atteint sa valeur limite pour une longueur $l \# 20\, d$.

Dans le cas où $D_2 = 21$ mm, $D_1 = 9,2$ mm, il est normal de ne pas trouver, en admettant que la même formule soit encore valable, un coefficient de convection limite ; l'application de la même formule permettrait de le prévoir aux environs de 80 cm.

Les résultats de nos expériences sont évidemment trop peu nombreux pour nous permettre de comparer les mérites des deux définitions. La seconde paraît cependant plus séduisante puisqu'elle permet de retrouver une formule analogue à celle obtenue dans le cas des espaces annulaires larges. Pelcé (15 , dans ses recherches sur la convection forcée à basse température, a montré qu'elle permettait une comparaison plus facile de ses résultats. C'est à une conclusion analogue que nous allons arriver dans l'étude que nous allons entreprendre maintenant.

Variation de α en fonction de la vitesse de l'écoulement. — Dans nos expériences de convection, il est impossible de maintenir la vitesse moyenne constante en fonction de l'abscisse : en effet, lorsque

l'air s'enfonce dans l'espace annulaire, sa température moyenne croît, sa densité moyenne diminue, et par conséquent, son débit masse restant constant, sa vitesse moyenne croît aussi. Cette augmentation de vitesse moyenne peut atteindre dans notre espace annulaire le plus étroit 25 p. 100.

Cependant, ayant obtenu un coefficient de convection limite, indépendant de l'abscisse, nous l'avons donc rapporté au seul paramètre caractéristique de la rapidité de l'écoulement restant lui aussi indépendant de l'abscisse, le débit masse D.

Plus exactement, nous avons ramené α à la vitesse moyenne de l'écoulement pour de l'air pris dans les conditions normales. $\frac{D}{\rho S} = U_0$, S étant la section de l'espace annulaire, $\rho = 1{,}293 . 10^{-3}$ g/cm^3, U_0 est proportionnel à D, dans un montage donné, et nous a paru un paramètre plus imagé.

Que le paramètre définissant l'écoulement soit le débit masse par unité de surface avait été démontré par Pelcé (15) à partir d'un tout autre raisonnement : les variations de la température et de la pression atmosphérique modifiaient ses résultats. Mais nos expériences le mettent en évidence de façon frappante en montrant que α reste constant en fonction de l'abscisse alors que la vitesse moyenne varie dans des proportions importantes.

Convection dans la partie amont. — Le coefficient de convection α varie avec l'abscisse. Cette région existe dans tous les espaces annulaires et elle occupe toute la longueur expérimentale dans celui où $D_2 = 21$ mm, $D_1 = 9{,}2$ mm. Dans cette partie des courbes, α est assez sensible aux variations extérieures (pression, température à l'amont). Il dépend également de la géométrie amont, dans la mesure où celle-ci a une influence sur la turbulence de l'écoulement. C'est pourquoi les résultats obtenus ne présentent qu'un intérêt relatif. Ils nous ont permis de retrouver cependant ceux qu'avait obtenus Mouton (14) pour les températures plus basses : en un point donné aux faibles vitesses (inférieures à 20 m/sec), α varie proportionnellement à la vitesse moyenne.

Lorsque le régime turbulent est établi, il est proportionnel à la puissance 0,8 de cette même vitesse moyenne. La variation avec l'abscisse pourrait être à peu près donnée par la formule $\alpha = Kx^{-n}$ avec suivant les cas, semble-t-il, et les conditions expérimentales $0{,}09 < x < 0{,}15$.

Convection en régime limite. — Nous n'avons pu l'observer que dans trois des montages utilisés. α est alors indépendant de l'abscisse et avec une bonne précision en régime turbulent nous avons vérifié la proportionnalité à $U_0^{0,8}$. Les courbes Log $\alpha = f$ Log (U_0) ont dans ce cas l'allure de celle de la figure 17 obtenue dans le cas où $D_2 = 50$ mm, $D_1 = 9{,}2$ mm.

A cause de l'imprécision de la méthode de mesure, les écarts des points expérimentaux ne sont pas significatifs. Que ces écarts augmentent à faible vitesse est également une conséquence de la méthode employée (voir, fig. 14). Ce résultat est analogue à celui obtenu, classiquement, à basse température de paroi. En dessous de $U_0 = 20$ m/sec, les points se trouvent en dessous de la courbe $\alpha = U_0^{0,8}$.

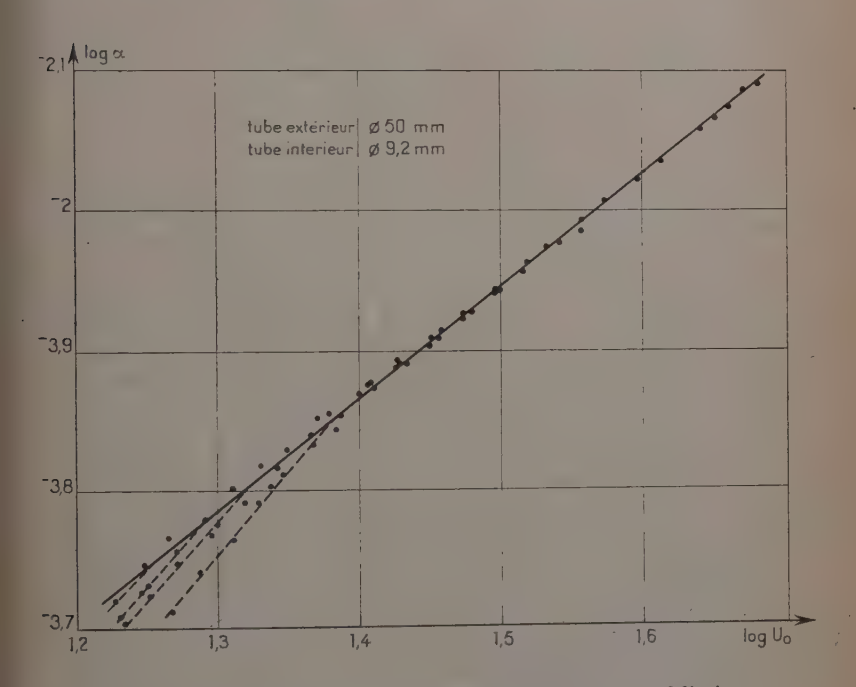


Fig. 17. — Variation du coefficient de convection local limite avec la vitesse $D_2 = 50$ mm ; $D_1 = 9{,}2$ mm.

Nous ne sommes plus en régime turbulent, mais en régime transitoire : les séries d'expériences, effectuées par petites variations des paramètres donnent des résultats se plaçant sur des droites de pente 1. En régime turbulent, bien que les conditions ambiantes aient largement varié, bien que nous ayons même essayé de créer de la turbulence artificielle par une grille placée à l'entrée, nous n'avons trouvé aucune différence sensible dans nos résultats Le seul paramètre influant sur α dans un montage donné est le débit masse de l'écoulement, c'est-à-dire U_0.

Choix d'une longueur caractérisant la géométrie du montage. — Les nom-bres sans dimensions de Reynolds $R_e = \frac{U_0 d}{\nu}$ et de Nusselt $N_u = \frac{\alpha d}{\lambda}$, ser-vent à comparer les écoulements dans le cas de maquettes géométrique-ment semblables. C'est le cas de nos espaces annulaires larges, car nou-avons vu que la convection sur le cylindre central a lieu comme s-celui-ci se trouvait en milieu infini. Puisque, dans chaque cas, nou-pouvons représenter le coefficient de convection limite comme un-grandeur proportionnelle à la puissance 0,8 de U_0, les lois de similitud-doivent nous montrer qu'en ce cas : $N_u = R_e^{0,8}$.

Soit :

$$\alpha_{\text{limite}} = \frac{\lambda}{\nu^{0,8}} U_0^{0,8} d^{-0,2}.$$

Nos expériences pyrométriques n'ont pas lieu sur une assez grand-étendue de température pour que les valeurs de la viscosité cinématiqu-et de la conductivité thermique de l'air soient très différentes d'un-expérience à l'autre. D'ailleurs dans cet intervalle (750° C $< T < 850^\circ$ C) nous n'avons pas pu discerner de variations significatives de α en fonction de T. Par contre nos expériences nous montrent bien que α est propor-tionnel à $d^{-0.2}$, en prenant $d = D_1$. C'est donc bien le diamètre du cylindre central, ou toute longueur proportionnelle qui définit le phé-

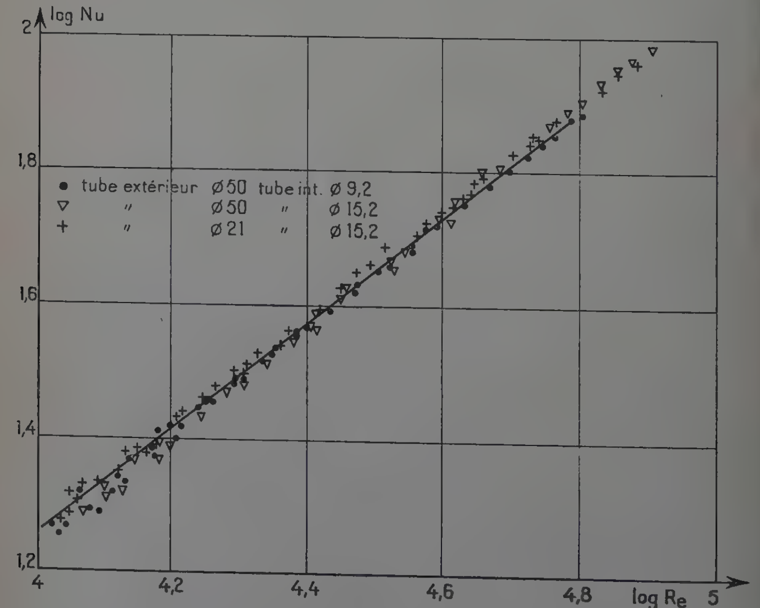


Fig. 18. — Variation du nombre de Nusselt en fonction du nombre de Reynolds. Caractéristiques de l'air prises à 0° C.

nomène de convection en ce cas. La figure 18 qui représente les variations de $N_u = \frac{\alpha_{\text{limite}} d}{\lambda}$ en fonction de $R_e = \frac{U_0 d}{\nu}$ le montre. Nous avons arbitrairement pris $\lambda = 2{,}415 \cdot 10^{-4}$ W/cm, o, et $\nu = 0{,}1327$ cgs valeurs de ces paramètres pour la température de 0° C.

Sur cette même figure, nous voyons que la droite :

$$\text{Log } N_u = 0{,}8 \quad \text{Log } R_e + C^{te},$$

représentant nos résultats dans l'espace annulaire le plus étroit ($D_1 = 15{,}2$ mm, $D_2 = 21$ mm) est également confondue avec les précédentes, si nous prenons $d = (D_2 - D_1)\left(1 + \frac{D_2}{D_1}\right)$. Bien entendu, en ce cas les écoulements ne sont pas géométriquement semblables et l'emploi des nombres sans dimension ne se justifie pas *a priori* pour comparer les écoulements. Ils n'en reste pas moins que le choix de cette longueur de référence conduit à un formalisme unique dans le cas des espaces annulaires larges et étroits. Cette définition a donc le mérite de simplifier la présentation de nos résultats, ce qui suffit à justifier son emploi.

Remarques. — Nous avons admis — et dans une certaine mesure l'équation sans dimension nous a donné raison — que dans les espaces annulaires limités par le cylindre de diamètre extérieur 50 celui-ci n'influait pas de façon sensible sur la convection autour du noyau central. Bien que ce résultat soit très vraisemblable, étant donné la forte épaisseur de fluide, nous l'avons vérifié par la mesure des vitesses et des températures dans l'écoulement (3e partie, chap. Ier).

Les concordances des courbes $N_u = f(R_e)$ obtenues dans ce chapitre ne donnent aucune indication sur la validité de l'hypothèse qui nous a fait prendre pour λ et ν les valeurs qu'elles ont dans les conditions normales. Etant donné le faible intervalle de températures dans lequel se sont déroulées nos expériences par rapport au grand écart existant entre T et T′, il est normal que α soit peu influencé par les variations de T et que la viscosité et la conductivité de l'air définissant le phénomène de convection soient prises à la même température. Mais quelle qu'ait été celle-ci, les courbes auraient été confondues, bien que les nombres de Nusselt et de R_e fussent différents. La concordance des courbes montre seulement l'intérêt des définitions de longueurs de référence choisies. Nous étudierons d'ailleurs l'influence de la viscosité et la conductivité de l'air sur le coefficient de convection au chapitre III, de la 3e partie.

CHAPITRE II

Influence de l'excentration sur la convection.

Variation du coefficient de convection local. — L'influence l'excentration sur le coefficient de convection local dans les espac annulaires a fait l'objet de quelques études théoriques, mais auc résultat expérimental n'a été actuellement publié. Il est en effet nécessai de mesurer dans ce cas les valeurs de α en différents points d'une secti droite, et de connaître avec précision les échanges thermiques à l'in rieur du noyau central. Le dispositif que nous avons employé permet réaliser ces deux conditions.

Cependant, par suite des échanges de chaleur par conduction rayonnement interne qu'il convient d'évaluer, le dépouillement d mesures est long. Ces phénomènes ont en effet tendance à amortir l écarts de température qui existent entre les génératrices.

Les expériences d'excentrations ont été exécutées avec trois des quat espaces annulaires utilisés précédemment : il n'a pas en effet été pos ble de mesurer des excentrations avec l'espace annulaire le plus étro la distance entre les deux cylindres concentriques n'étant que 2,9 mm. La moindre excentration introduisait des différences de ter pératures telles, entre les génératrices du noyau central que celui s'incurvait sous l'influence des inégalités de leurs dilatations ; ce ph nomène augmentait encore son excentration et il venait en définitive plaquer contre la paroi externe. Les expériences ont dû être abando nées dans ce cas.

Dans les espaces annulaires plus larges cet inconvénient pouvait êt écarté. Mais pour éviter les déformations possibles du cylindre chauff nous avons expérimenté en suspendant des poids à son extrémité inf rieure ; de plus nous avons effectué des mesures successivement part et d'autre de l'axe du cylindre intérieur, afin de compenser l résidus de dilatations Enfin, nous avons contrôlé soigneusement q l'excentration était indépendante de l'abscisse, à l'aide de cales minc que nous pouvions introduire et déplacer dans l'espace annulaire p l'extrémité amont. Ces précautions nous ont permis d'expériment correctement sauf pour les distances maximums des axes théoriqueme possible (cylindres tangents intérieurement) et les positions voisine car il était alors impossible d'annihiler la déformation due aux contrai tes thermiques.

Nos expériences ont été effectuées dans chaque cas à trois vitess moyennes voisines de 25, 30 et 35 m/sec et sur trois sections droit situées à des abscisses de $x = 35$, $x = 40$, $x = 45$ cm, c'est-à-dire da une zone où le gradient longitudinal de température était négligeabl

et la mesure de $\alpha_{\text{centré}}$, (valeur de α dans le cas où les cylindres étaient concentriques) précise.

Cependant les valeurs de $\frac{\alpha}{\alpha_{\text{centré}}}$ que nous avons calculées nous ont paru indépendantes de ces paramètres qui n'ont sans doute pas varié assez pour avoir une influence visible. Suivant la distance des axes des cylindres, les résultats obtenus permettent de définir deux zones, dans lesquelles l'excentration intervient de manière différente.

Zone d'influence nulle. — Nous ne l'avons observée que dans les espaces annulaires ou $D_2 = 50$ mm. Nous retrouvons ainsi les résultats du chapitre précédent : la paroi externe est trop éloignée pour influer sur la convection autour du cylindre intérieur, qui se produit de ce fait comme si celui-ci était dans une soufflerie très large. Ce résultat est valable pour les faibles excentrations. Avec le cylindre intérieur de diamètre $D_1 = 15,2$ mm cette zone a un rayon $r_m = 3$ mm. Elle a un rayon $r_m = 10$ mm lorsque $D_1 = 9,2$ mm. C'est-à-dire qu'il est possible de déplacer les deux cylindres parallèlement d'une distance inférieure ou égale à r_m sans qu'il soit possible de distinguer par la méthode pyrométrique une variation quelconque des températures suivant l'azimut sur une section droite.

Nous avons comparé les résultats des différents montages au moyen du paramètre $e = \frac{\delta}{R_2 - R_1}$ utilisé pour définir l'excentration (voir fig. 21) ; δ étant la distance des axes des cylindres limitant l'écoulement, R_2 et R_1 leurs rayons, on a toujours $0 \leqslant e \leqslant 1$:

$e = 0$ cylindres concentriques

$e = 1$ cylindres tangents.

La plage d'influence nulle est donc définie par son rayon r_m ou l'excentration e telle que :

si :	$D_2 = 50$	$D_1 = 9,2$	$r_m = 10$ mm	$e \# 0,5$
si :	$D_2 = 50$	$D_1 = 15,2$	$r_m = 3$ mm	$e \# 0,17$
si :	$D_2 = 21$	$D_1 = 9,2$	$r_m = 0$	$e = 0.$

Zone de variation de α. — Si la distance des axes est supérieure à r_m, la température de surface du cylindre chauffé ne reste pas constante sur une section droite : elle décroît du point le plus près du cylindre extérieur A au point opposé B. Le calcul montre qu'inversement le coefficient de convection est le plus faible en A que nous avons pris pour origine de nos visées ($\theta = 0$). Sur cette génératrice le rapport $\frac{\alpha}{\alpha_{\text{centré}}}$ du coefficient de convection à la valeur qu'il avait lorsque les cylindres sont concentriques décroît lorsque croît l'excentration.

Pour la génératrice opposée ($\theta = \pi$), le coefficient de convection, au contraire, croît à partir de la position centrée. Nous avons adopté deux représentations de ces résultats. La figure 19 montre comment varie le rapport $\frac{\alpha}{\alpha_{\text{centré}}}$ pour diverses excentrations, en fonction de l'azimut de visée, dans le cylindre de diamètre extérieur 50 mm.

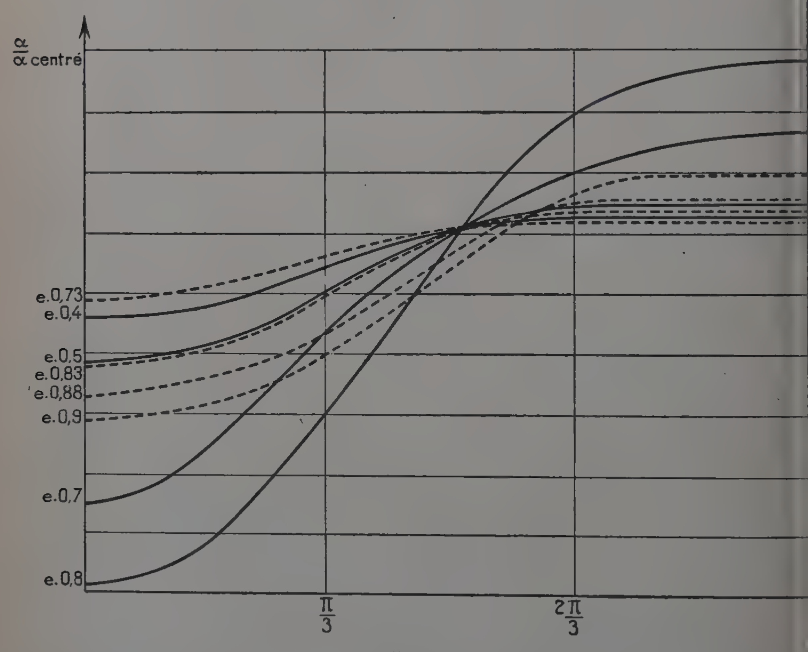


Fig. 19. — Variation de $\frac{\alpha}{\alpha_{\text{centré}}}$ en fonction de l'azimut de visée pour diverses excentrations.

Tube extérieur $D_2 = 50$ mm.
Tube intérieur ------ $D_1 = 9{,}2$ mm.
——— $D_1 = 15{,}2$ mm.

Au contraire, dans la figure 20, les variations de $\frac{\alpha}{\alpha_{\text{centré}}}$ sont représentées en fonction de l'excentration pour divers azimuts de visée. Nous avons groupé sur cette figure les résultats obtenus pour un même diamètre intérieur $D_1 = 9{,}2$ mm et les diamètres extérieurs $D_2 = 50$ et 21 mm. On voit la très nette différence entre les deux écoulements. Lorsque $D_2 = 50$, il y a une très grande plage dans laquelle l'excentration ne modifie pas la convection. Au contraire, lorsque $D_2 = 21$, cette plage disparaît.

Fig. 20. — Variation de $\frac{\alpha}{\alpha_{\text{centré}}}$ en fonction de l'excentration pour divers azimuts de visée.

Tube intérieur $D_1 = 9{,}2$ mm.
Tube extérieur ——— $D_2 = 50$ mm.
- - - - - - $D_2 = 21$ mm.

Il est relativement facile d'expliquer qualitativement les variations de α_{local}. En effet, dans la région où les parois de l'espace annulaire se rapprochent (aux environs de $\theta = 0$), le courant d'air se trouve freiné par la faible distance des parois, la vitesse locale de l'air est plus faible que la vitesse moyenne de l'écoulement, la convection moins intense. Mais le débit d'air restant constant, la vitesse moyenne dans le secteur opposé aug-

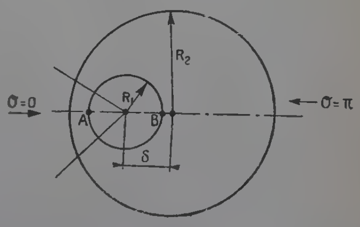


Fig. 21.

mente, par suite la quantité de chaleur susceptible d'être enlevée p convection aussi ; de plus ce secteur étant de plus grande surface vitesse moyenne doit augmenter proportionnellement moins qu'elle diminue au voisinage de la génératrice $\theta = 0$.

C'est en effet ce que montrent les résultats numériques. Sur les cou bes de la figure 19, par exemple, on voit que le rapport $\frac{\alpha_{max} - \alpha_{cen}}{\alpha_{centré} - \alpha_{m}}$ reste toujours inférieur à 0,4. Nous préciserons plus loin ces résulta par une étude directe de l'écoulement (3[e] partie, chap. I[er]).

Deissler et Taylor (4) ont tenté une étude théorique de l'influence l'excentration sur le coefficient de convection. Ils ont utilisé les résu tats expérimentaux obtenus dans le cas de cylindres concentriques ont employé un grand nombre d'hypothèses simplificatrices pour po voir mener à bien leurs calculs. Les courbes qu'ils prévoient ont l'allu de celles que nous avons obtenues : $\frac{\alpha}{\alpha_{centré}}$ chute pour $\theta = 0$, croît po $\theta = \pi$, lorsque l'excentration augmente. Mais les variations de α ca culées ainsi sont environ 30 fois supérieures à celles que nous avo obtenues expérimentalement dans des conditions analogues. Les valeu extrêmes que nous avons mesurées sont les suivantes :

D_2	D_1	e	$\frac{\alpha_{max}}{\alpha_{centré}}$	$\frac{\alpha_{min}}{\alpha_{centré}}$
50	9	0,9	1,09	0,69
21	9	0,82	1,235	0,52
50	15	0,8	1,17	0,41

Variation du coefficient de convection moyen. — Comme, s une section droite, le coefficient de convection local sur les génératric définies par $\theta = 0$ et $\theta = \pi$ varie en sens inverse lorsque croît l'exce tration, le coefficient moyen :

$$\alpha_{moyen} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \alpha_\theta d\theta$$

varie relativement peu, beaucoup moins que les valeurs extrêmes de beaucoup moins que les prévisions de Deissler et Taylor (4). Nous avo groupé sur la figure 22 les variations de α moyen pour les trois espac annulaires étudiés, en fonction de l'excentration.

On voit que les courbes obtenues avec $D_1 = 9{,}2$ mm sont confondues. Mais celle obtenue avec $D_1 = 15{,}2$ mm diffère un peu des autres. Il faut que $e = 0{,}9$ pour que le coefficient de convection moyen diffère de 10 p. 100 de la valeur centrée. Pour $e < 0{,}5$ la variation du coefficient de convection moyen est négligeable.

Nous avons d'ailleurs contrôlé ces résultats en mesurant la variation de la température de sortie moyenne de l'air en fonction de l'excentration. Nous l'avons mesurée à l'aide d'un thermomètre placé dans le tuyau la reliant au ventilateur à la sortie de la chambre de tranquillisation calorifugée (1re partie, chap. III). Les températures mesurées ont confirmé à 1 p. 100 près la variation de α_{moyen} prévue, et montré en outre que l'influence de l'excentration était la même quelle que soit l'abscisse, dans les limites de notre maquette.

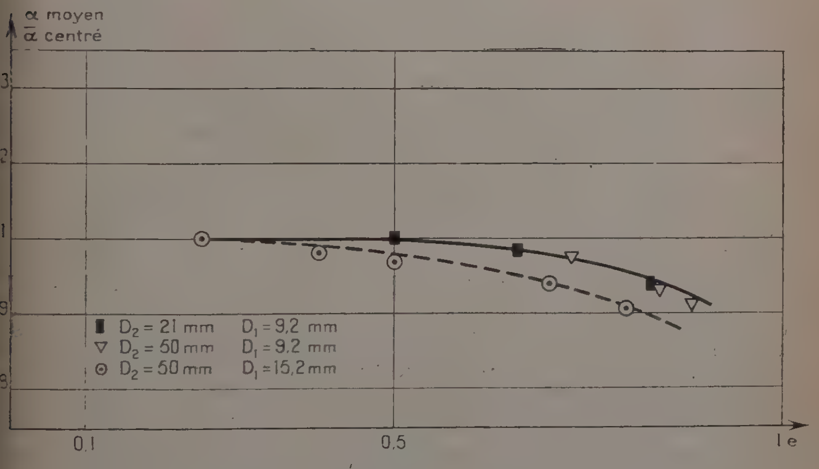


Fig. 22. — Variation de $\frac{\alpha_{moyen}}{\alpha_{centré}}$ en fonction de l'excentration.

TROISIÈME PARTIE

ÉTUDES COMPLÉMENTAIRES

La coordination de nos résultats expérimentaux nous a conduit à émettre, dans les chapitres qui précèdent, plusieurs hypothèses. Les expériences que nous allons relater maintenant ont été effectuées pour vérifier celles-ci et permettre ainsi de prévoir dans quelle mesure il est possible d'étendre nos conclusions à d'autres montages.

Nous allons voir successivement :

1) une exploration de l'écoulement en vitesse et température suiva le plan de symétrie de l'écoulement, sa déformation en fonction l'abscisse et de l'excentration ;

2) la mesure de la chute de pression totale entre l'atmosphère et chambre de tranquillisation, l'influence du flux dissipé dans le fluide de l'excentration sur ce paramètre ;

3) la variation du coefficient de convection en fonction de la temp rature de surface, dans le très large intervalle de température de su face (100 à 800° C) qui sépare les expériences habituellement effectué de celles que nous avons réalisées par pyrométrie.

CHAPITRE PREMIER

Exploration aérodynamique et thermique de l'écoulement.

Nous avons exploré le champ des vitesses et des températures à l'ai d'un pitot et d'un thermocouple. Cependant, pour connaître la vites en un point, à partir des indications du pitot, il est nécessaire connaître la masse spécifique du fluide, donc sa température en point. D'autre part la soudure du thermocouple ne se met pas exact ment à la température de l'élément fluide dont elle occupe la plac mais au contraire se met en équilibre de telle sorte que la quantité chaleur qu'elle reçoit par rayonnement du cylindre central soit égale celle qu'elle perd elle-même par rayonnement et convection dans l'éco lement. Nous avons mis nettement ce fait en évidence en effectuant d mesures dans les mêmes conditions avec une soudure successiveme polie et noircie. La soudure noircie indiquait une température pl élevée de 5 à 2° suivant les cas, montrant la nécessité d'une correctio Mais la quantité de chaleur perdue par convection dépend de la vites de l'écoulement autour de la soudure. Donc, en principe les correctio sur les mesures du thermocouple et du pitot sont interdépendantes. C corrections étant faibles, nous allons voir qu'il est aisé de sortir de dilemme.

Mesure de la température et de la vitesse en un point du fluid — Soit :

T la température de la soudure du thermocouple placée dans l'éco lement, T_1 celle du tube central chauffé, T_a celle du fluide autour de soudure, T_0 celle du milieu ambiant.

A priori nous connaissons T_1 (par pyrométrie) T_0 et T. Nous che chons à déterminer T_a. Soit ε le facteur d'émission de la soudure

thermocouple, ε_1 celui, connu, du cylindre chauffé ; a étant l'angle solide sous lequel on voit de la soudure le cylindre rayonnant et α' le coefficient de convection sur le fil, la relation qui permet de calculer T_a est celle qui indique que la soudure du thermocouple est en équilibre thermique :

$$\frac{a}{4\pi}\sigma\varepsilon\varepsilon_1 T_1^4 + \left(1 - \frac{a}{4\pi}\right)\sigma\varepsilon T_0^4 = \sigma\varepsilon T^4 + \alpha'(T - T_a).$$

Le thermocouple était à la distance y de l'axe du cylindre chauffé (que nous supposerons de longueur infinie) et de rayon R :

$$a = 4 \text{ arc sin } \frac{R}{y}.$$

Les termes en T_0^4 et T^4 sont petits devant celui en T_1^4. On aura une bonne approximation de $T - T_a$ en écrivant :

$$\frac{\alpha'}{\varepsilon}(T - T_a) = \frac{1}{\pi}\sigma\varepsilon_1 T_1^4 \text{ arc sin } \frac{R}{y}.$$

Pour une soudure placée à 1 cm de la paroi chauffée avec $T_1 = 1\,073°$ K, $T = 373°$ K. La vitesse moyenne de l'air étant 35 m/sec, la vitesse à 1 mm de la paroi est déjà de 30 m/sec.

D'après (8) sur un fil de 2/10 de millimètre, α' est de l'ordre de 0,1 W/cm²; en définitive $\frac{T - T_a}{\varepsilon} \# 5°$.

Lorsque le fil est noirci, son facteur d'émission est égal à 1, et la différence $T - T_a$ est alors voisine de 5° ce qui n'est pas négligeable. Mais si la soudure est polie et brillante $\varepsilon < 0{,}04$, on a alors $T - T_a = 2/10$ de degré. Nous retrouvons ici les écarts constatés expérimentalement. Au fur et à mesure que y croît, l'angle solide a diminue et α' augmente, puisqu'on s'éloigne des parois. Aussi $T - T_a$ décroît-il encore. Comme nous avons manipulé avec un thermocouple à soudure brillante, nous avons négligé cet écart et posé $T = T_a$. Il est alors possible de calculer, connaissant le champ des températures, le champ des vitesses à l'aide des indications du pitot. Une erreur de 2/1 000 sur T_a, donc sur ρ, ne conduisait qu'à une erreur de 1/1 000, donc négligeable sur la vitesse V en ce point.

Répartition des vitesses. — Nos expériences ont été effectuées dans un plan vertical, plan de symétrie du système dans nos expériences d'excentrations, aux abscisses $x = 30$ cm et $x = 50$ cm, dans les trois espaces annulaires les plus larges. Le plus étroit correspondant en effet, quand il était centré, à une épaisseur de fluide de 3 mm, il ne nous était pas possible d'effectuer des mesures précises avec le pitot de 1,2 mm de diamètre. D'autre part le très fort gradient de température ne permettait pas des mesures à l'aide d'un anémomètre à fil chaud.

Pour chaque abscisse, nous avons effectué deux relevés, la vites moyenne d'entrée étant constante : l'un pour le cylindre intérieur por à $T_1 \# 800^o$ C, l'autre pour le cylindre intérieur non chauffé.

Espaces centrés. — Tous les ensembles de courbes obtenus dans l espaces centrés, quelles que soient les vitesses et les diamètres utilisé

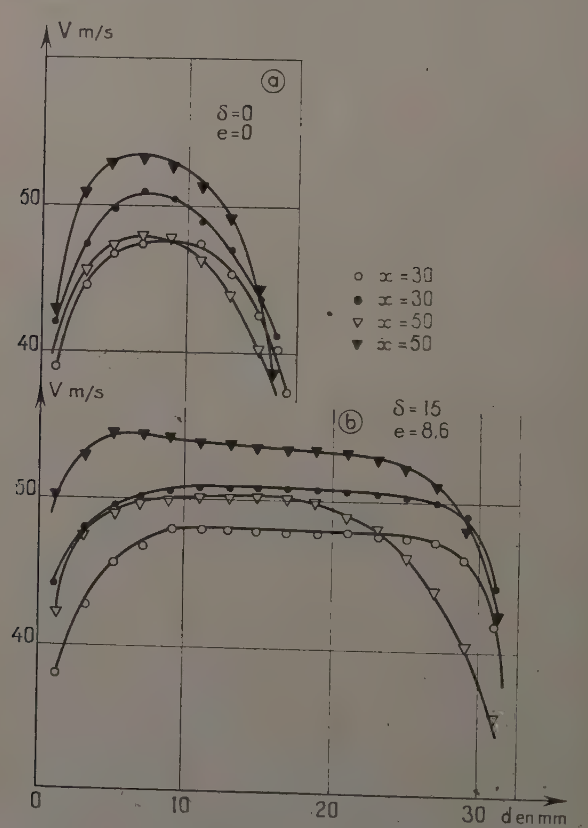


Fig. 23. — Variation de la vitesse de l'écoulement en fonction de la distance au cylindre central. $U_0 = 45$ m/seconde.

ont l'allure de celui de la figure 23 *a*, établi pour $U_0 = 45$ m/sec $D_2 = 50$ mm, $D_1 = 15{,}2$ mm.

Il faut d'abord remarquer que le régime dynamique n'est pas établ dans l'espace annulaire, que le tube central soit chauffé ou non. Si le cylindre central est à température ambiante, il y a entre les abscisses

30 cm et 50 cm une déformation du profil des vitesses. Si le cylindre dissipe un flux élevé, les courbes sont beaucoup plus distinctes : l'air convectant s'échauffe en effet entre ces deux abscisses, sa densité moyenne diminue et, le débit masse restant constant, la vitesse moyenne ne peut qu'augmenter.

Il est donc impossible d'atteindre un régime dynamique établi quelle que soit la longueur expérimentale, car tant que le fluide s'échauffe, sa vitesse moyenne croît : la limite serait atteinte lorsque l'air perdrait par la face externe autant de chaleur qu'il en reçoit du tube central. Etant donné notre montage, cela ne pourrait se produire que pour une température moyenne de l'écoulement très élevée, impossible à obtenir expérimentalement. Or, malgré l'absence de régime établi, nous avons constaté (2e partie, chap. Ier) que dans trois des espaces annulaires étudiés, la variation du coefficient de convection en fonction de l'abscisse tendait très rapidement vers zéro. Il paraît donc certain que nous devons rapporter le coefficient de convection limite obtenu, non pas à la vitesse moyenne ou maximum, à l'abscisse considérée, mais au débit masse (ou à une grandeur proportionnelle telle U_0 comme nous l'avons défini à la 2e partie, chap. Ier). Il est intéressant de retrouver cependant ici une conclusion de Masclet (12) : les modifications de l'écoulement qui se produisent à distance notable de la surface d'échange, ne modifient pas la convection sur celle-ci.

Espaces excentrés. — Si maintenant nous considérons sur la figure 23 *a* les courbes relevées à une même abscisse pour le cylindre chauffé et non chauffé, nous voyons que le maximum de vitesse est légèrement plus près du cylindre central pour $x = 50$. Mais l'air y est beaucoup moins dense, alors qu'il est peu échauffé près de la paroi externe (voir fig. 24) : en moyenne les masses d'air ont tendance à circuler plus loin de la paroi centrale lorsqu'elle est chauffée. Cela peut expliquer la diminution du coefficient de convection forcée lorsque croît la température de surface de la paroi, que nous constaterons au chapitre III.

Enfin, la comparaison des courbes 23 *a*, 23 *b* montre que si la vitesse maximum croît dans la section élargie par l'excentration, le facteur par lequel est multipliée cette vitesse maximum lorsqu'on excentre l'espace est inférieur à celui par lequel est multiplié le coefficient de convection, et ne peut donc entièrement expliquer sa variation étant donné la loi en puissance 0,8 de la vitesse.

De même, la génératrice du cylindre la plus rapprochée du cylindre extérieur se trouve dans une zone où la vitesse du fluide est très inférieure à la vitesse moyenne de l'écoulement. On comprend aisément que α s'en trouve diminué, mais leurs variations ne sont pas liées simplement ; la connaissance des vitesses dans le seul plan de symétrie est insuffisante pour expliquer la valeur de α même sur les génératrices situées dans ce plan.

Répartition des températures. — L'étude du champ des températur[es] conduit à des réflexions analogues. Pour chaque disposition étudi[ée] nous avons effectué, dans le plan de symétrie du système, deux relev[és] aux abscisses 30 et 50 cm.

Considérons la figure 24 qui indique l'allure des résultats obtenu[s] dans les espaces annulaires [50 — 9,2] mm et [50 — 15,2] mm.

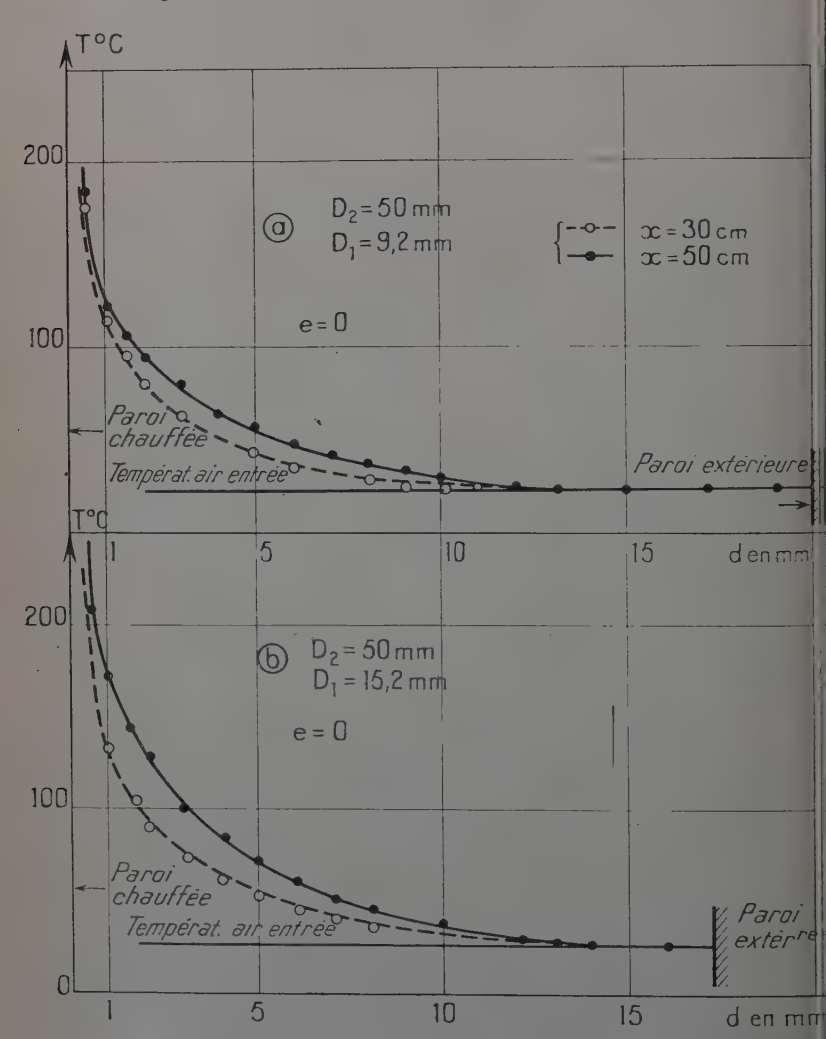


Fig. 24. — Variation de la température de l'écoulement en fonction de la distance à la paroi chauffée.
$U_0 = 40$ m/seconde.

On distingue aisément que le fluide n'est échauffé qu'au voisinage du cylindre central, et même, celui-ci étant porté au voisinage de 800° C, la plus importante chute de température se fait dans le premier millimètre. Au-delà d'une distance de 10 mm pour $D_1 = 9,2$ mm, de 13 mm pour $D_1 = 15,2$ mm, le fluide n'est pas échauffé. Il est donc licite de supposer ainsi que nous l'avons fait que la convection se produit comme si

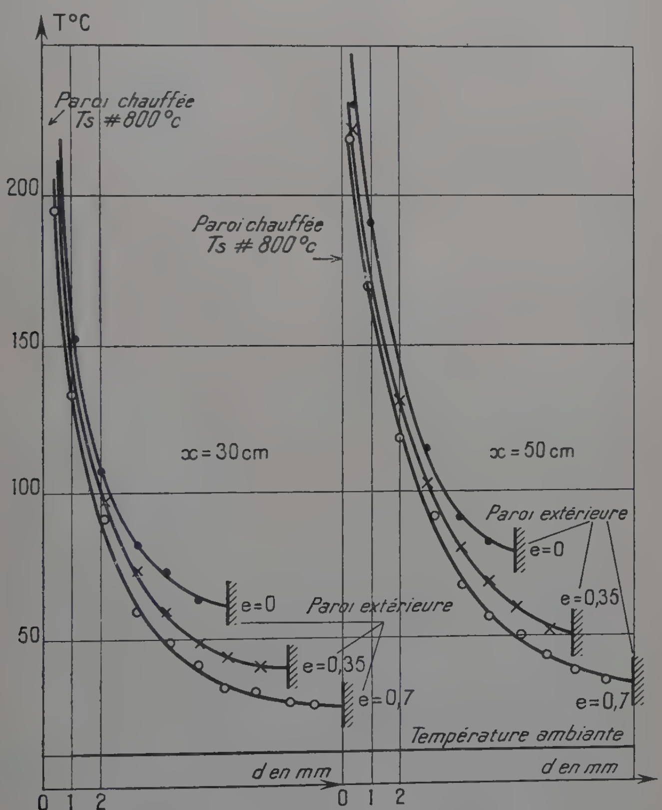


Fig. 25. — Variation de la température de l'écoulement en fonction de la distance au cylindre chauffé.
$D_2 = 21$ mm $D_1 = 9,2$ mm $U_0 = 40$ m/seconde.

le cylindre intérieur se trouvait dans une soufflerie très large, et de ne tenir compte que de son diamètre pour calculer les nombres sans dimension définissant le phénomène.

D'autre part, il faut remarquer que l'épaisseur du fluide restant à température ambiante correspond approximativement au rayon du

cercle dans lequel nous pouvons excentrer le cylindre extérieur sans modifier la convection sur celui-ci (2e partie, chap. II). Il semble donc que nous ayons l'explication de cette plage : tant que la perturbation thermique n'atteint pas le cylindre extérieur, la convection sur le cylindre central n'est pas modifiée par l'excentration de l'espace annulaire. Il est logique, alors, de ne pas retrouver cette plage dans l'espace annulaire plus étroit [21 — 9,2 mm]. En effet nous voyons sur la figure 2 que dans les sections droites où nous avons fait des relevés, la température du fluide en tous ses points dépasse la température d'entrée.

Il est cependant certain que si les espaces annulaires larges dans lesquels nous avons expérimenté avaient eu une plus grande longueur l'échauffement du fluide se serait fait sentir jusqu'à la paroi externe. Il est alors probable que pour les points de grande abscisse la zone d'influence nulle définie (2e partie, chap. II) n'aurait pas existé. Que cette zone ait le même rayon aux abscisses 30 et 50 cm est dû à ce que celles-ci sont relativement peu distantes. Pour de grandes abscisses cette plage, dont la présence ou l'absence nous permet de distinguer les espaces annulaires que nous avons appelés larges ou étroits (2e partie, chap. Ier), n'existerait plus et la paroi extérieure influerait donc sur la convection autour du cylindre central.

Mais alors il paraît logique de poser la question : comment avons-nous pu définir un coefficient de convection limite alors que le régime dynamique et que le régime thermique ne sont pas établis, alors que nous avons vu qu'il est même impossible d'envisager ce qu'ils pourraient être ?

Il est en effet difficile de savoir si ce que nous avons appelé coefficient de convection limite correspond à une limite effective, un palier ou un minimum : lorsque croît l'abscisse, la vitesse et la température du fluide croissent. Et il y a aussi diminution de la quantité de chaleur emportée par convection, car la chaleur rayonnée par le tube central croît très vite avec sa température.

Si même il était possible de réaliser des longueurs expérimentales plus importantes, la mesure du coefficient de convection, quotient de deux grandeurs petites et entachées d'une erreur relative de plus en plus grande deviendrait de plus en plus imprécise. Il ne sert à rien donc, de se demander ce que serait le coefficient de convection à une abscisse infiniment grande, puisque à cette abscisse la notion même de la convection aurait perdu tout sens.

Nous avons appelé coefficient de convection limite la valeur (si elle existait) vers laquelle tendait α quand croissait l'abscisse dans les limites de notre montage ; et ceci par analogie avec les résultats des autres auteurs, la comparaison des mesures s'en trouvant facilitée. Il est probable que la valeur de α que nous avons obtenue sur le palier n'aurait pas varié beaucoup si notre montage avait été un peu plus long. Et cette valeur est encore utilisable pour calculer la chaleur glo-

bale qu'on peut retirer d'un cylindre chauffé pour des longueurs très supérieures : la quantité de chaleur emportée par le fluide aux abscisses grandes est si faible que l'imprécision de la connaissance de α ne modifiera pas le résultat. Vue sous cet angle, la question posée plus haut, si elle n'est pas résolue, perd du moins la plus grande partie de son intérêt.

CHAPITRE II

Pertes de charge.

Le terme de « perte de charge » a, dans les ouvrages techniques, une signification assez imprécise. Les variations de pressions qui s'observent dans les écoulements sont dues à plusieurs causes et très souvent on dit « perte de charges » sans préciser suffisamment la nature des chutes de pressions dont on tient compte. Il est donc utile de faire une analyse préalable des différentes variations de pression. Entre deux sections perpendiculaires à un écoulement, il existe :

1) une variation de pression liée aux variations de vitesse ; toute mise en vitesse correspond en effet à une baisse de pression. Mais cette chute de pression est en principe récupérable intégralement, la diminution de la vitesse étant de même liée à un accroissement équivalent de la pression, car il n'y a pas là dissipation de travail : il se produit un balancement classique entre énergie potentielle due à la pression et énergie cinétique (2) ;

2) une chute de pression due à la dissipation de travail par les forces de frottement ; celle-ci est perdue : inhérente à la géométrie du système et aux vitesses obtenues, il lui correspond la variation de vitesse qui existe dans une section ;

3) en écoulement non adiabatique, une baisse de pression supplémentaire causée par l'accélération que subit le fluide en raison de son augmentation de température. Lorsque sa température moyenne croît dans le rapport k sa vitesse et son énergie cinétique moyennes sont multipliées par le même nombre (car la masse spécifique diminue aussi dans le rapport k). Cette perte de travail est également en principe récupérable [1]. Mais elle est accompagnée d'une dissipation due au gradient de température dans le fluide dont chaque section n'est pas à température uniforme.

[1] Il est même possible par l'emploi de dispositifs appropriés de récupérer une quantité de travail supérieure à celui dépensé pour la mise en vitesse, si l'appareillage constitue la source chaude d'une machine thermique. La dissipation par conductivité dans le gaz diminue le rendement d'une telle machine thermique.

L'ensemble de ces variations est assez complexe, mais en définitive ce qui intéresse ceux qui projettent un appareil pratique, c'est la diffé rence de pression totale qu'il faut créer entre les deux extrémités d montage pour obtenir l'écoulement désiré. Nous pouvons mesurer faci lement ce paramètre dans notre maquette : la pression totale amont es la pression atmosphérique et la pression totale aval, la pression statiqu dans la chambre de tranquillisation où la vitesse est extrêmement faible La perte de charge sera donc lue sur un manomètre indiquant la diffé rence de pression entre l'atmosphère et la chambre de tranquillisation Cette définition n'est pas sans inconvénients : elle ajoute aux pertes d charge correspondant au passage dans l'espace annulaire lui-même celles dues à l'arrêt brusque sur le nez de la maquette et au changemen brutal de section à l'entrée dans la chambre. Mais des inconvénient mécaniques analogues existent dans tous les montages et il est difficil d'annihiler totalement leurs effets. Cette mesure globale présente quan même, outre sa simplicité, un intérêt certain : la comparaison de pertes de charge avec et sans dissipation de flux de chaleur dans l cylindre central, avec et sans excentration, permet sans ambiguïté d distinguer l'influence des phénomènes thermiques et mécaniques et l rapport de leurs ordres de grandeurs.

Pour définir l'intensité de la convection, nous avons choisi un para mètre lié au fluide et avons comparé les pertes de charge pour un même augmentation de sa température, ou tout au moins, en fonctio de cette augmentation. Le brassage dans la chambre de tranquillisatio était suffisant pour réaliser l'homogénéisation, et il nous a suffi de l calorifuger soigneusement par de la laine de verre, puis de mesure la température du fluide à sa sortie.

Nous avons ainsi trois paramètres globaux (chute de pression totale augmentation de température moyenne, débit masse) dont il nous a ét facile de mesurer les variations mutuelles.

Influence du flux dissipé. — Nous avons d'abord vérifié que lorsque le fluide n'est pas chauffé, la chute de pression Δp croît propor tionnellement au carré de la vitesse moyenne du fluide (fig. 26), et cec d'autant plus rapidement que la section de passage est plus étroite résultat classique. Dans nos mesures, nous récupérons théoriquemen le travail de mise en vitesse. La figure 26 montre le rapport de $\frac{1}{2}\rho V_m^2$ avec la variation de pression nécessaire pour l'obtenir. On voit qu'il es beaucoup plus petit que Δp dans les espaces annulaires étroits. Le forces de frottement sont alors prépondérantes. Nous avons vérifi que Δp restait proportionnel à V_m^2 si l'on imposait au fluide une aug mentation de température prise dans sa traversée du système, résulta valable pour une excentration donnée mais quelconque.

Autrement dit, dans un espace annulaire donné, pour une excentra

tion e et une augmentation totale moyenne de température $\Delta T'$ fixées, la chute totale de pression Δp est proportionnelle au carré du débit masse ; le facteur de proportionnalité croît avec $\Delta T'$ et e.

Pour présenter ces résultats de façon synthétique nous avons cherché

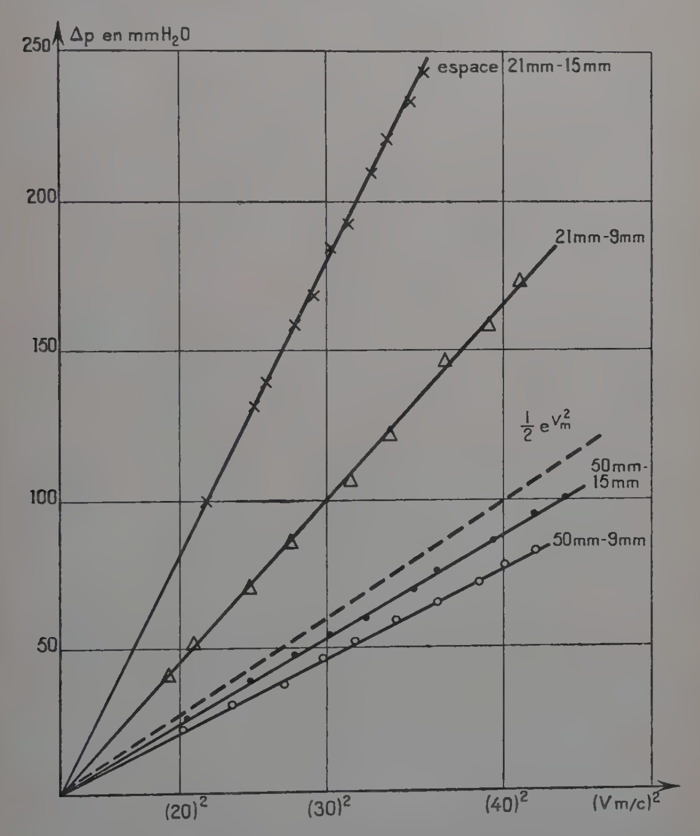


Fig. 26. — Variation de la chute de pression dans les espaces annulaires non chauffés en fonction du carré de la vitesse moyenne du fluide (ramenée aux conditions normales).

s'il existait une vitesse U liée simplement aux vitesses moyennes d'entrée et de sortie de l'espace annulaire telles que la droite $\Delta p = KU^2$ soit indépendante du flux de chaleur emporté par le fluide.

Nos efforts n'ont que partiellement abouti ; le fait d'échauffer le fluide augmente beaucoup la viscosité de l'air, modifie la répartition de l'écoulement, et la chute de pression est plus élevée que celle qui résulterait d'un simple accroissement de la vitesse moyenne.

Cependant nous avons constaté que, dans les espaces annulaires lar-ges, pour $e = 0$ les courbes $\Delta p = KU^2$ sont confondues si on rapport[e] les pertes de charge au carré de la vitesse de sortie (fig. 27). Cett[e] coïncidence n'existe cependant que pour les excentrations petites (cor-respondant à la zone où la non-coïncidence des axes ne modifie pas l[a] convection).

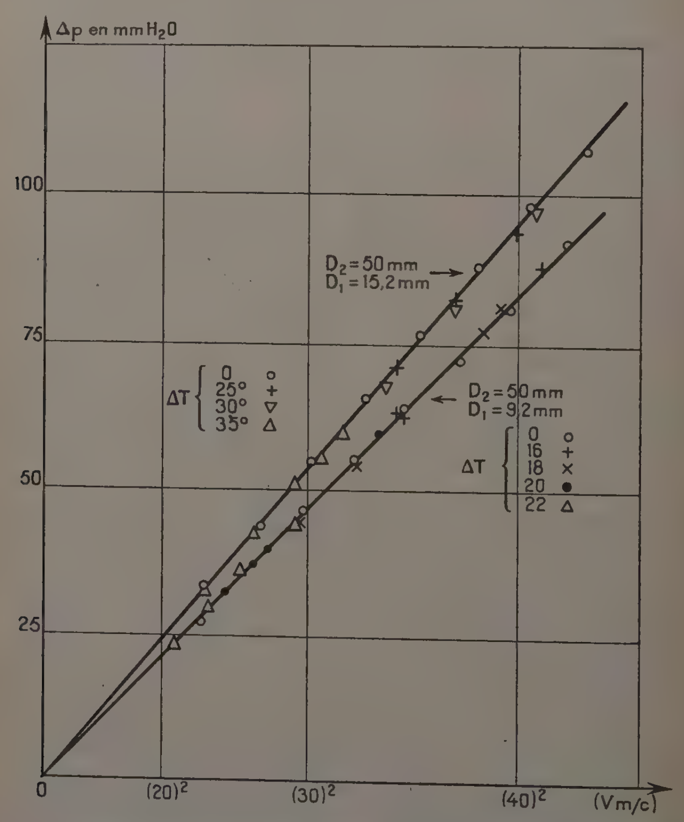
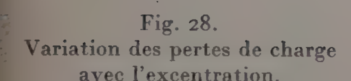


Fig. 27. — Variations de la chute de pression dans les espaces annulaires large[s] centrés en fonction du carré de la vitesse moyenne de sortie.

Pour les valeurs supérieures de e, Δp croît plus rapidement que ne l[e] prévoit cette formule. Le résultat n'est pas non plus valable dans les espaces annulaires étroits : il nous a semblé qu'alors il fallait utiliser l[a] vitesse moyenne de l'air à la température $T_e + \frac{3}{2} \Delta T'$.

Nous n'avons pas cependant continué nos travaux dans cette direc-tion, les résultats obtenus semblant dépendre trop de la géométrie des montages dont le petit nombre nous interdisait toute généralisation.

Influence de l'excentration. — Dans les trois espaces annulaires les plus larges, nous avons pu mesurer la variation de Δp en fonction de e, pour une vitesse moyenne d'entrée donnée. Les résultats ont l'allure de ceux représentés par la figure 28 On y remarque que pour des excentrations faibles, la variation de Δp est très petite. Elle est la même pour les espaces annulaires larges, chauffés ou non, lorsque l'axe du



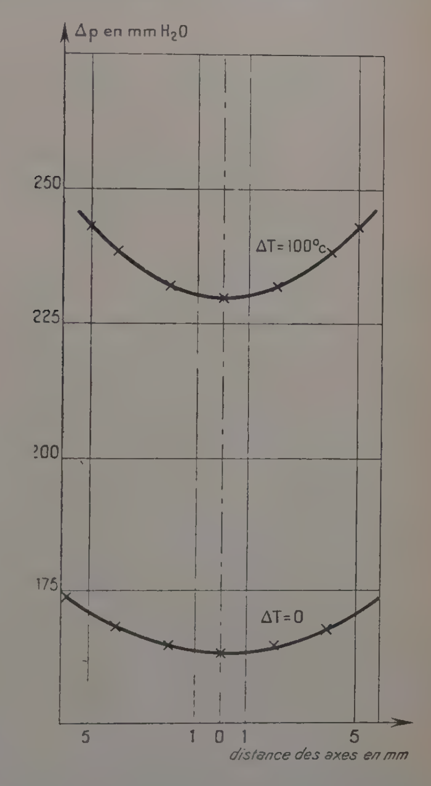


Fig. 28.
Variation des pertes de charge avec l'excentration.

Diamètre extérieur : 21 mm.
Diamètre intérieur : 9,2 mm.
Vitesse moyenne à l'entrée : 38,2 m/seconde.
Température d'entrée : 13° C.

cylindre central se trouve à l'intérieur de la plage dans laquelle l'excentration ne modifie pas la convection locale. En dehors, elle croît plus rapidement lorsque le cylindre est chauffé.

Cependant si on considère que dans l'espace annulaire [50 — 15,2] mm une excentration de 0,56 (distance des axes 10 mm) correspond pour T ≠ 800° à une augmentation de Δp de 3 p. 100 pour une vitesse moyenne de $V_m = 30$ m/sec, augmentation qui est la même pour une variation de 2 p. 100 de V_m, on voit que les faibles erreurs de centrage ne peuvent avoir qu'une influence négligeable sur les pertes de charge, comme elles ont une influence négligeable sur le coefficient de convection global autour du cylindre central.

CHAPITRE III

Variation du coefficient de convection en fonction de la température de surface.

La variation du coefficient de convection en fonction de la tempér- ture de surface du corps chauffé a été peu étudiée. Cependant Pelcé (1 a montré que, pour une variation de 100° de la température de paroi partir de celle de l'écoulement (égale à la température ambiante α décroissait dans une proportion de 5 à 7 p. 100. Malheureusement montage qu'il utilisait ne lui a pas permis d'effectuer des mesur au-delà de cette température, aux environs de laquelle ont manipulé plupart des chercheurs.

Il était intéressant pour nous d'effectuer des mesures dans la zon qui sépare leurs expériences de celles que nous avons effectuées par pyr- métrie aux environs de 800° C ; on peut prévoir en effet que les vari- tions considérables de la densité, la conductibilité, la viscosité de l'a en fonction de la température provoquent des modifications de la valeu de α en fonction de T_s, l'air, dans la couche limite, étant porté à un température voisine de celle du solide.

Afin d'évaluer leurs ordres de grandeur, nous avons, avec le mêm espace annulaire $D_2 = 50$ mm, $D_1 = 9,2$ mm, déterminé le coefficient d convection pour un grand nombre de températures de surface varian de 80° C à 800° C, la température d'entrée de l'air restant constammen égale à la température ambiante.

Méthodes de mesure. — La mesure de la température de surfac locale d'une paroi ne peut se faire, pour $T_s < 750°$ C par pyrométr optique monochromatique ; le rayonnement visible est alors beaucou trop faible. Nous avons utilisé deux méthodes de mesure, mises a point dans les laboratoires d'Etudes Thermiques de l'Ecole National Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique (Université de Poitier qui utilisent les propriétés des minces revêtements photoluminescent

La première ou « méthode de couleur » exploite les variations sou l'influence de la température des spectres des émissions photolumines- centes provoquées par la lumière de Wood (18). En effet, le spectre d certains produits luminescents se déforme sous l'action de la tempéra- ture. Le paramètre thermosensible choisi est le quotient C des intensité lumineuses émises dans deux bandes spectrales centrées respectivemen sur les longueurs d'onde λ_1 et λ_2 choisies convenablement ; l'évolutio en fonction de la température du rapport C est réversible ; elle es déterminée à partir d'un étalonnage.

La deuxième ou « méthode de phosphorescence » utilise la sensibi

lité thermique du phénomène de phosphorescence attaché aux émissions provoquées par la lumière de Wood modulée (11). A une excitation de Wood modulée, telle que le rapport de l'amplitude de la modulation de l'intensité lumineuse à la valeur moyenne de l'intensité soit constante, le phénomène de phosphorescence fait correspondre une émission modulée à la même fréquence, pour laquelle le rapport de l'amplitude de la modulation de cette émission à sa valeur moyenne est une fonction de la température. Les variations de ce paramètre thermosensible sont réversibles et un étalonnage préalable permet de les déterminer.

Pour réaliser les expériences de convection, nous avons collé les corps luminescents en couches très minces (10 μ environ) en des points d'abscisses connues du cylindre central. Nous avons ainsi pu mesurer T_s pour des flux dissipés beaucoup plus faibles que ceux qu'imposaient les hautes températures de paroi (5).

Résultats expérimentaux. — Nous avons effectué des expériences en régime turbulent autour des températures T_s de 80°, 120°, 170°, 240°, 320°, 350° C. Le relevé des températures, en fonction de l'abscisse, nous a permis d'obtenir des courbes semblables à celles obtenues avec le même espace annulaire pour $T_s \# 800°$ C.

Pour le dépouillement des mesures nous avons supposé que le facteur d'émission total du cylindre ne dépendait pas de la température et qu'il était égal à celui mesuré pour $700° \text{ C} < T_s < 1\,000° \text{ C}$ (1re partie, chap. II). Cette hypothèse ne peut introduire d'erreur fondamentale, la chaleur perdue par rayonnement n'étant plus à ces températures qu'une fraction faible de celle enlevée par convection (20 p. 100 à 350° C, 7 p. 100 à 80° C). Les résultats montrent que, de même qu'à haute température, le coefficient de convection limite semble atteint pour une longueur du cylindre chauffant égale à 20 fois son diamètre. De même nous avons retrouvé que α_{limite} variait proportionnellement à la puissance 0,8 du débit masse.

Nous avons tracé sur la figure 29 la courbe représentant les variations de α_{limite} en fonction de la température de surface pour une vitesse moyenne rapportée à de l'air pris dans les conditions normales de 31 m/sec. Les points correspondants aux températures de 80° C et 116° C ont été obtenus par la méthode de couleur. Les quatre points suivants (170°, 240°, 324°, 354° C) par la méthode de phosphorescence, les points à 775°, 800°, 825° C par pyrométrie optique. On voit la nette décroissance du coefficient de convection quand croît la température de paroi : il passe de $12,8.10^{-3}$ W/cm²/°C à $8,8.10^{-3}$ W/cm²/C quand T^s varie de 80° à 800° C.

La pente initiale de la courbe (vers les basses températures) est de 7 p. 100, ce qui correspond aux résultats de Pelcé. Mais cette pente décroît rapidement et ne correspond plus qu'à une variation de 2,5 p. 100 entre 750° et 850° C, variation difficilement décelable par la méthode

pyrométrique. Ainsi s'explique que nous ayons pu considérer dans l deuxième chapitre α comme indépendant de T_s ; ces mesures sont don représentées sur la courbe par trois points de même coordonnée.

Les variations de α résultant de la variation des constantes spécifique de l'air en fonction de la température, l'étude de cette courbe nous conduit à nous poser la question du choix des constantes spécifique moyennes de l'air les plus représentatives du phénomène de convection

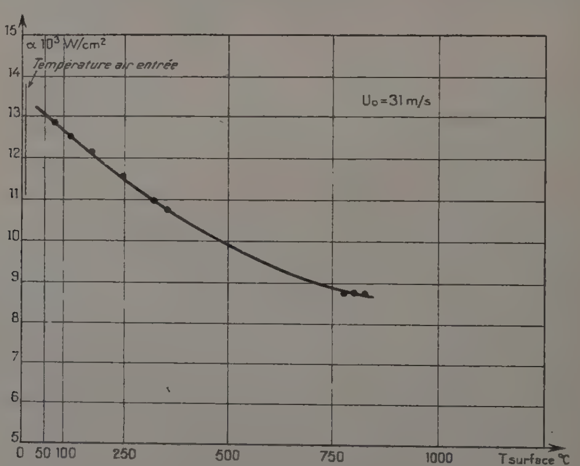


Fig. 29. — Variation du coefficient de convection en fonction de la température de surface.

Choix des constantes spécifiques de l'air dans les phénomène de convection. — Les nombreuses recherches expérimentales sur l convection forcée de la chaleur ont conduit à admettre, avec une bonn approximation que le coefficient de convection local variait, en régim turbulent, proportionnellement à la puissance 0,8 de la vitess moyenne V_m de l'air convectant. Nous nous sommes alors posé la ques tion suivante :

Etant donné qu'à chaque température de surface T_s du corps chauff correspond une courbe différente de α en fonction de la vitesse mai toujours de la forme :

$$\alpha = KV^{0,8}$$

existe-t-il une température, liée simplement à T_s et à la température d l'écoulement T_e, telle qu'en introduisant dans les nombres de Nusselt e de Reynolds la conductivité thermique et la viscosité de l'air à cett température, il n'existe qu'une seule courbe :

$$N_u = KR_e^{0,8}$$

indépendante de la température de surface T_s ?

Cette température ne peut être celle de l'écoulement, puisque à un même nombre de Reynolds (l'échauffement de l'air dans l'espace annulaire étudié, très large, étant négligeable) correspondrait alors plusieurs

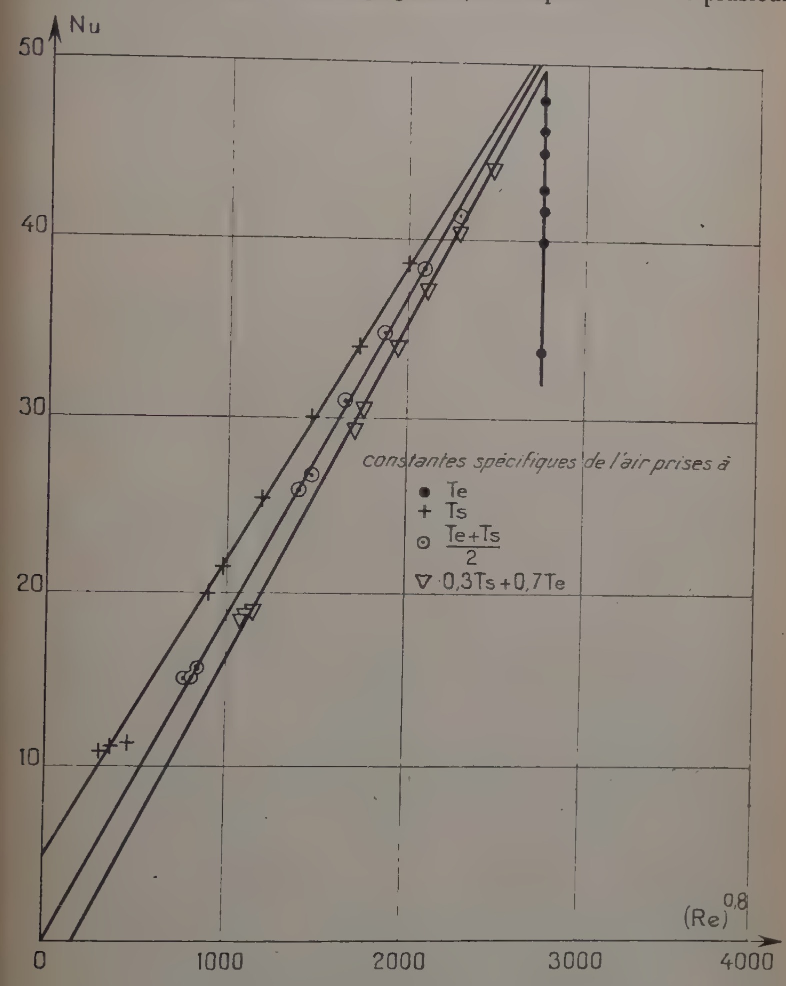


Fig. 30. — Variation de N_u en fonction de $R_e^{0,8}$.

nombres de Nusselt. Pour la déterminer, nous avons porté sur un graphique $N_u = f(R_e^{0,8})$ (fig. 30), les constantes spécifiques de l'air étant prises soit à la température de surface T_s, soit à $T_x = \frac{T_s + T_e}{2}$, soit enfin à $T_{xx} = 0{,}3\ T_s + 0{,}7\ T_e$; nous avons envisagé ces dernières tem-

pératures, car ce sont celles le plus souvent utilisées par les auteurs qui ont cherché à établir une courbe universelle $N_u = f(R_e)(P_r)$. (9) (16).

Pour les variations des propriétés de l'air, nous avons utilisé les tableaux fournis par Hilsenrath et Touloukian (10) qui sont parmi les plus récents, et dont les auteurs ont systématiquement comparé et discuté les résultats des précédents chercheurs. La variation du nombre de Prandtl de l'air en fonction de la température est très faible : il reprend à 1 000° K sa valeur de 300° K après être passé par un minimum à 600° K. Dans ces limites il ne varie pas de plus de 4 p. 100. Aussi nous n'en avons pas tenu compte. Nous voyons sur la figure 30 que les points ne se répartissent sur une droite passant par l'origine que lorsque les constantes spécifiques de l'air sont choisies à $T_x = \frac{T_s + T_e}{2}$.

En ce cas nous avons bien $N_u = KR_e^{0,8}$. K étant indépendant de T_s.

On peut remarquer en outre que d'après les tableaux d'Hilsenrath et Touloukian, la conductibilité de l'air λ peut être représentée par une fonction de la forme $\lambda_{(T)} = AT^{0,8}$ et la viscosité par une fonction de la forme : $\nu_{(T)} = BT^{5/3}$ (ce qui d'ailleurs, entre 0° et 300° C, correspond à la formule de Sutherland).

Il semble donc que, si l'on veut définir une température unique de référence, pour calculer ces quantités, on doive pouvoir écrire, dans les limites des températures considérées pour une vitesse donnée :

$$\alpha_{(T)}^{-0,8} \doteq C\nu_{(T)}^{-0,8}\lambda_{(T)} = KT^{-0,53}.$$

Or si nous portons log α en fonction de log T pour $T = T_x$ et $T = T_{x.e}$, nous voyons que les points se placent correctement sur une droite de pente —0,53 pour la première définition alors que, pour la deuxième la pente est voisine de —0,7. Il semble donc bien que, dans le cas étudié, la première définition soit supérieure à la seconde utilisée par des chercheurs effectuant des mesures globales et que, au cours des expériences effectuées à diverses températures de surface, il faille, pour pouvoir comparer les résultats, choisir les paramètres caractérisant l'écoulement à la température $T_x = \frac{T_s + T_e}{2}$ moyenne arithmétique des températures de la paroi et de l'écoulement.

L'ensemble de nos résultats peut alors se représenter par l'équation :

$$N_u = 0,0184\ R_e^{0,8}$$

équation qui semble, dans la limite de variation des paramètres étudiés, et avec les conventions faites dans la deuxième partie sur les longueurs de référence, être indépendante du flux émis, de la température de surface, et de la géométrie de l'espace annulaire, compte tenu de l'approximation de nos mesures.

Il convient de remarquer qu'en prenant les paramètres de l'air à cette température, les nombres de Reynolds caractérisant nos expériences sont beaucoup plus faibles que lorsque nous choisissons ces nombres à la température de l'écoulement. Nous avons vu là un nouvel intérêt de cette définition : en effet, si nous considérons les valeurs du coefficient de convection limite obtenues à haute température pour des vitesses inférieures à 20 m/sec (fig. 17), dans l'espace annulaire centré [50-9,2 mm], nous voyons nettement, malgré l'imprécision des mesures que les points se détachent nettement de la courbe obtenue pour le régime turbulent aux vitesses plus élevées. Ce fait, difficilement explicable, si nous prenons les constantes spécifiques de l'air à T_e (car les nombres de Reynolds sont d'environ 13 000 à 20 m/sec, 6 500 à 10 m/sec), devient normal si nous les choisissons à $T_x = \frac{T_e + T_s}{2}$ car les nombres de Reynolds ne sont plus que d'environ 2 900 à 20 m/sec, 1 450 à 10 m/sec : pour les vitesses comprises entre ces deux valeurs, l'écoulement est défini par un régime transitoire fluctuant du régime laminaire du turbulent. La même constatation est valable pour tous les espaces annulaires étudiés.

Il semblerait donc que la température moyenne, que les Anglo-Saxons appellent parfois température de film (16) ait, dans le mécanisme thermodynamique de la convection, une certaine importance ; de toute façon, son calcul immédiat, et la variation approximative de α comme l'inverse de la puissance 1/2 de cette température, en font un outil commode pour les projets d'étude.

CONCLUSION

La mise au point de la méthode de mesure par pyrométrie optique monochromatique que nous avons employée pour déterminer le coefficient de convection dans les espaces annulaires à haute température de paroi a été assez délicate, si bien qu'elle constitue une part importante de notre travail ; nous lui avons consacré la première partie de notre exposé.

Nous avons d'abord dû, de la mesure au pyromètre de la température de brillance (effectuée à travers une paroi de silice transparente), déduire la température vraie du cylindre chauffé. Ensuite de nombreux montages et calculs préliminaires ont été nécessaires pour évaluer les différentes quantités de chaleur qui interviennent dans le phénomène en un point donné : chaleur produite par effet Joule, perdue par rayonnement extérieur, échangée par rayonnement et conduction interne avec les autres points du cylindre chauffé. Enfin nous avons montré comment calculer la température moyenne de l'écoulement dans une section droite.

Nous avons alors, dans une deuxième partie, appliqué cette méthode à la mesure des coefficients de convection de l'air dans quatre espaces annulaires définis par les diamètres extérieurs $D_2 = 50$ mm ou 21 mm et les diamètres intérieurs $D_1 = 15,2$ ou 9,2 mm.

Ces montages nous ont d'abord montré la nécessité de choisir, comme paramètre définissant l'écoulement, le débit masse ou une grandeur proportionnelle. Nous avons donc étudié les variations du coefficient de convection en fonction de la vitesse moyenne qu'aurait le même débit masse d'air pris dans les conditions normales. Nos expériences montrent alors la validité des lois empiriques établies pour les températures de paroi inférieures. Le coefficient de convection décroît rapidement lorsque l'on s'enfonce dans l'espace annulaire, et atteint sa valeur limite pour une longueur égale à environ vingt fois la longueur de référence du système.

Celle-ci doit être prise égale au diamètre du cylindre chauffé dans les espaces annulaires larges ($D_2 = 50$ mm) pour lesquels la paroi externe de l'écoulement n'a pratiquement pas d'influence sur la convection. Elle est égale au rapport de la section de passage au périmètre chauffé dans le cas où l'espace est suffisamment étroit ($D_2 = 21$ mm) pour que cette influence se manifeste.

De toute façon, il est toujours possible de représenter, en régime d'écoulement turbulent, avec une approximation suffisante pour les utilisations pratiques, la variation du coefficient de convection limite en fonction de la vitesse par une expression :

$$\alpha = KV^{0,8}$$

résultat indépendant de la température de surface du corps, pourvu qu'elle varie peu au cours des expériences.

Cette loi n'est qu'empirique, et il est certain que l'on pourrait en définir d'autres qui correspondraient d'aussi près aux résultats expérimentaux ; mais les expériences ne permettant pas de faire varier suffisamment la vitesse de l'écoulement pour que se dessine le mécanisme propre de la convection, il n'existe actuellement pas de théorie qui permette de choisir entre les diverses représentations. Celle que nous avons utilisée, après bien d'autres chercheurs, a l'avantage, sous une forme très simple, de représenter les variations de α dans tous les domaines pratiquement utilisés, et celui des hautes températures ne fait pas exception.

Cette loi, pour représenter l'ensemble de nos résultats peut se mettre sous la forme :

$$N_u = 0,0184\, R_e^{0,8}$$

en prenant pour la viscosité et la conductivité de l'air convectant les valeurs qu'elles ont à la température moyenne entre la température de

a surface et la température moyenne de l'écoulement. Elle semble alors tre indépendante de la température de paroi.

Nous avons également pu mettre en évidence la très faible influence le l'excentration, dans les cas expérimentaux étudiés, sur le coefficient global de convection.

Nous pensons que la méthode pyrométrique pourrait sans doute être ppliquée avec le même succès pour déterminer le coefficient de convecion dans des conditions géométriques différentes ; en particulier pour ne série de tubes chauffés parallèles, à l'intérieur du même courant luide, étude susceptible d'une application directe au cas des réacteurs tomiques.

Notre troisième partie enfin nous a conduit à contrôler et vérifier la lupart des conclusions par une étude des pertes de charge, une étude le l'écoulement, qui nous a montré qu'essayer d'atteindre un régime tabli était un espoir vain, une étude de la variation de α en fonction le la température de surface. Ces expériences ont complété celles effecuées par pyrométrie et montré la validité des hypothèses faites pour assembler et expliquer nos résultats.

Si nous considérons donc l'ensemble des résultats obtenus, ils semlent se coordonner parfaitement. Mais cette simplicité n'est qu'une pparence. Pour comprendre les phénomènes de la convection il fauirait se placer à une échelle de temps plus réduite. Quelle complexité pparaît alors ! L'inertie du tube cylindrique était assez faible pour qu'à 'œil nu on pût déceler une multitude de variations de température qui e traduisaient par un chatoiement de la surface. Les variations paraissent arfaitement aléatoires autour d'une valeur moyenne bien définie, qui, lle, semble obéir à une loi simple. Mais il n'en est pas de même des luctuations autour de cette valeur. En rendant visible cet aspect du hénomène nos expériences n'ont pu que mettre en évidence, une fois e plus, l'insuffisance de nos méthodes d'investigation devant un mécaisme que nous connaissons très mal.

Il n'en reste pas moins que tout effort pour obtenir et coordonner des ésultats nouveaux est un pas que fait la science vers la compréhension es faits. Nous espérons qu'à ce point de vue, nos recherches dans le omaine de la convection forcée n'auront pas été inutiles.

BIBLIOGRAPHIE

Ouvrages généraux.

(I) S. G. KNÜDSEN et KATZ. — *Fluid dynamics and Heat Transfer*. Eng. Res. Inst. University of Michigan, 1954.

II) G. RIBAUD. — *Mesure des températures*. Librairie Armand Colin, 1936.

II) G. RIBAUD et E. BRUN. — La convection forcée de la chaleur en régime d'écoulement turbulent. *Mém. Sci. Phys.* (Paris), 1942, **46**.

(IV) G. Ribaud et E. Brun. — *Transmission de la chaleur*. T. **1** : *Le rayonnement thermique*. SENNAC, éditeurs, Paris, 1948.
(V) P. Vernotte. — Thermocinétique. *Public. Sci. Techn. Min. Air*, 1951, n° 224.
(VI) P. Vernotte. — Les aspects fondamentaux de la thermocinétique. Deuxième Partie : Mesures. *Public. Sci. Techn. Min. Air*, 1955, NT n° 43.

Ouvrages cités en référence.

(1) Ch. Bory et H. Cordier. — 2e *Conf. Intern. Nations Unies*, Genève, 2 juin 1958, B/conf., 15/P/1149.
(2) Ch. Bory. — *C. R. Acad. Sci.*, 1958, **246**, 2352.
(3) Ch. Bory et J. Fauré. — *C. R. Acad. Sci.*, 1959, **249**, 1617.
(4) R. G. Deissler et M. F. Taylor. — *N. A. C. A. Techn.*, 1955, note 3451.
(5) J. Fauré et J.-P. Leroux. — *C. R. Acad. Sci.*, 1960, **250**, 3602.
(6) A. S. Foust et G. A. Christian. — *Trans. of the Aice*, 1940, vol. **36**.
(7) J. Gosse. — *C. R. Acad. Sci.*, 1959, **248**, 1483.
(8) J. Gosse. — *Public. Sci. Techn. Min. Air*, 1956, n° 322.
(9) T. Hara et J. Okushi. — *7th Japan Congress for Appl. Mech. 1957*, 1958, 381.
(10) J. Hilsenrath et Y. S. Touloukian. — *Trans. of the A. S. M. E.*, 1954, vol. **76**, 967.
(11) J.-P. Leroux. — Thèse à paraître.
(12) H. Masclet. — *Thèse Poitiers*, 3e cycle, Thermodynamique, 1960.
(13) Monrad et Pelton. — *Trans. of the Aice*, 1942, vol. **38**.
(14) H. Mouton. — *Thèse Ingénieur-Docteur, Poitiers*, 1956.
(15) J. Pelcé. — *Thèse Poitiers*, 1959.
(16) B. Pinkel. — *Trans. of the A. S. M. E.*, 1954, vol. **76**, 305.
(17) G. Ribaud. — Vol. **4** de l'*Encyclopédie photométrique*. Éditions de la Revue d'optique, 1931.
(18) P. Thureau. — *Thèse Paris*, 1955.
(19) P. Vernotte. — *Public. Sci. Techn. Min. Air*, 1953, n° 288.

Imprimé avec les *Annales de Physique*. *Le Gérant* : G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1960, 4e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 3380, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 4163. — 11-1960

RECHERCHES SUR LA SPECTROSCOPIE DE L'IODURE D'ARGENT ET DE L'IODURE DE PLOMB A L'ÉTAT CRISTALLIN (1)

Par Guy PERNY

INTRODUCTION

Notre étude sur les propriétés optiques de l'iodure d'argent et de 'iodure de plomb se place dans le cadre général des recherches sur la pectroscopie et l'optique du corps solide, entreprises et dirigées par lonsieur le Professeur Serge Nikitine. Directeur du Laboratoire de Spectroscopie et d'Optique du Corps Solide de l'Institut de Physique de Strasbourg.

Il est permis d'espérer que la recherche fondamentale en spectro- copie de l'état solide apportera des informations intéressantes sur la tructure de la matière. Cette discipline n'en est qu'à ses débuts. Ceci 'explique par les difficultés expérimentales que l'on rencontre dans e domaine dans la préparation des couches cristallines très minces, omogènes, transparentes, et par la nécessité de travailler aux très bas- es températures de l'hydrogène et de l'hélium liquides. Le but de otre travail était de rechercher, du point de vue expérimental, une néthode efficace et suffisamment générale de préparation de couches ristallines utilisables en spectroscopie. En second lieu, nous nous ommes proposé d'étudier les spectres d'absorption et de photolumi- escence des iodures de plomb et d'argent en couches minces, aux bas- es et très basses températures. Le nombre et la complexité des résultats btenus à ce propos nous ont conduit à étudier également l'influence ue peut exercer le mode de préparation des couches sur leurs spectres 'absorption et de photoluminescence.

(1) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg our obtenir le grade de Docteur ès Sciences physiques et soutenue le 5 septembre 1957 devant la Commission d'examen.

Dans la première partie de ce mémoire, nous rappelons l'essentiel des principes théoriques relatifs à la structure des bandes d'absorption fondamentale des solides. Après avoir indiqué les critères que nous avons admis pour distinguer entre niveaux fondamentaux et niveaux d'impuretés, nous donnons dans un dernier chapitre quelques indications sur les possibilités de la spectroscopie par réflexion.

Dans la seconde partie, nous décrirons les méthodes que nous avons utilisées en vue de la préparation des couches minces.

Les deux dernières parties de ce mémoire sont consacrées à l'exposé des résultats expérimentaux et à leur interprétation.

PREMIÈRE PARTIE

CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES

CHAPITRE PREMIER

Le spectre d'absorption théorique des cristaux ioniques.

Rappels. — L'iodure d'argent et l'iodure de plomb sont des composés ioniques à structure simple.

L'iodure d'argent est classé comme semi-conducteur (34) ; sa conductibilité résulte en fait de la superposition de deux conductibilités distinctes : l'une, purement ionique, attribuée aux ions positifs seuls, l'autre électronique. L'origine des électrons de conduction est encore controversée.

L'iodure de plomb est considéré comme un semi-conducteur ionique. Les deux espèces d'ions sont mobiles à des températures égales ou supérieures à la température ambiante (23).

Approximation des bandes. — Les propriétés optiques des substances précédentes peuvent être décrites par l'approximation de la théorie des bandes. Dans cette théorie, on peut envisager le problème de la distribution des états d'énergie électroniques de deux manières différentes :

Dans la première méthode, dérivée de celle de Heitler-London, on considère les atomes du réseau comme séparés par des distances telles

qu'ils n'exercent plus d'actions les uns sur les autres. On calcule les fonctions d'onde ψ_i ($i = 1$ à N) correspondant aux différents atomes et l'on étudie leur recouvrement lorsque ces atomes sont rapprochés l'un de l'autre, jusqu'à ce que leur séparation soit égale à la distance interatomique normale du réseau. Dans le cristal, chacun des niveaux discrets d'un type d'atome ou d'ion s'élargit en bande, par suite de la superposition de N états d'énergie typiques à chaque atome, du recouvrement des différents niveaux et de l'interaction entre ions de même nature. D'après le principe de Pauli, chaque niveau peut accommoder deux électrons, de sorte que chaque bande peut contenir 2N niveaux électroniques possibles.

La configuration électronique de l'iode une fois ionisé étant celle du xénon, à couche externe complète, sa bande de valence est complètement remplie d'électrons à 0° K. Il est impossible d'accélérer des électrons de cette bande par application d'un champ électrique. Le cristal est de ce fait un isolant.

Cette méthode n'est cependant pas générale. Elle est en particulier inapplicable dans l'étude des états électroniques excités des solides.

Dans la deuxième méthode, on considère un électron de valence seul et l'on étudie son comportement dans le champ périodique créé par les (N — 1) autres électrons et les ions du réseau.

Considérons un *électron libre*. Les solutions de l'équation de Schrödinger correspondante :

$$\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi + E\psi = 0$$

sont de la forme :

$$\psi = \exp.\, j(\vec{k}.\vec{r}) \qquad (1)$$

h = constante de Planck, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, m = masse de l'électron, $\vec{r}$ = vecteur position, $j = \sqrt{-1}$.

Entre le vecteur nombre d'onde $\vec{k}$ et la longueur d'onde de Broglie λ, on a la relation :

$$\vec{p} = \hbar\vec{k}$$

où $\vec{p}$ est le moment linéaire, de sorte que :

$$|k| = \frac{2\pi}{\lambda}.$$

Les valeurs propres de l'énergie sont données par la relation :

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}.$$

La courbe représentative de l'énergie en fonction du *nombre d'onde* $\vec{k}$ *est une parabole symétrique par rapport* à l'axe des énergies et dont

la concavité est tournée vers le haut (cas d'une dimension : figure 1). . toute valeur de $|k|$ correspond par conséquent une valeur bie déterminée de l'énergie.

Mais dans le réseau cristallin, le mouvement des électrons est for tement perturbé par les champs créés par les ions constituants. Il es légitime d'admettre que l potentiel V_p dans lequel s meuvent les électrons es périodique et que sa pério dicité est celle du réseau.

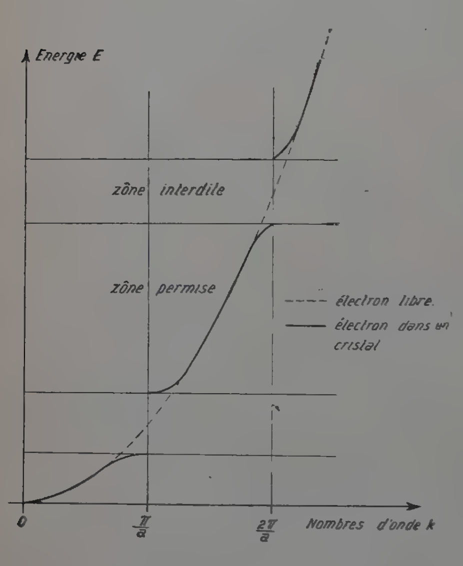


Fig. 1.

D'après le théorème d Bloch, la solution de l'équa tion de Schrödinger :

$$\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi + (E - V_p)\psi = 0$$

est de la forme :

$$\psi = \exp . j(\vec{k}.\vec{r}).u(\vec{r}) \quad (2$$

où :

$$u(\vec{r}) = u(\vec{r} + n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$$

est une fonction ayant l périodicité du réseau.

Les $\vec{a_i}$ sont les vecteurs d translation du réseau et les n_i des nombres entiers quelconques. L comparaison des solutions (1) et (2) montre que la fonction d'onde d'un électron dans un cristal s'obtient en modulant celle de l'électron libr par la fonction périodique $u(\vec{r})$. Dans ce cas, le vecteur nombre d'ond est lié à la longueur d'onde de Broglie par la relation :

$$\vec{p} = \frac{m}{h}\overrightarrow{\partial_k E}$$

où $\vec{v} = \frac{\vec{p}}{m}$ représente maintenant la vitesse de groupe.

La courbe représentative de l'énergie en fonction du vecteur nombr d'onde $\vec{k}$ n'est plus continue, mais elle présente des discontinuités pou certaines valeurs des abscisses (fig. 1). On montre que ces valeur de $|k|$ sont précisément celles qui correspondent aux longueur

d'onde vérifiant la relation de réflexion sélective de Bragg, c'est-à-dire elles que :

$$|k| = \frac{n\pi}{a}$$

n = nombre entier, a = distance réticulaire.

Les ordonnées correspondant aux discontinuités de la courbe E(k) déterminent des zones d'énergies, les unes permises les autres non. Des zones d'énergies interdites séparent les zones ou bandes d'énergies permises.

La bande permise, d'énergies les plus élevées et contenant des électrons est appelée bande de valence, car elle est constituée, en principe, des niveaux électroniques possibles des électrons de valence. La bande d'énergies permises, mais vide d'électrons à 0° K, qui fait suite dans l'ordre des énergies croissantes à la bande de valence, est appelée bande de conduction. Ces deux bandes sont séparées par une zone d'énergies interdites de largeur ΔE, et leur peuplement obéit au principe de Pauli.

Action des champs électriques sur les cristaux. — 1) Supposons qu'il existe un électron unique, dans la bande de conduction. Cet électron pourra être accéléré par application d'un champ électrique au cristal, et être porté à des niveaux quantiques plus élevés de la même bande. Cette accélération est impossible dans une bande complètement remplie.

2) Supposons qu'il existe une lacune d'électron dans la bande de valence complètement remplie. Lorsque l'on applique un champ électrique au cristal, un électron peut être accéléré dans cette lacune (ou trou). Cet électron a laissé derrière lui une autre lacune comblée à son tour par un autre électron et ainsi de proche en proche. On peut donc parler de transport de trous positifs, qui contribuent ainsi à former un courant.

Photoconductivité. — Soit ΔE la largeur de la zone interdite d'un isolant dont la bande de valence est remplie et la bande de conduction vide d'électrons, à 0° K. En envoyant sur ce cristal des radiations lumineuses de fréquences $\nu \geqslant \frac{\Delta E}{h}$, on fournit aux électrons de valence l'énergie suffisante pour leur faire franchir la zone interdite. La bande de conduction étant primitivement vide, les électrons qui y sont amenés par absorption de lumière peuvent être accélérés par un champ électrique. Comme d'autre part il correspond à tout électron amené dans la bande vide un trou dans la bande remplie, la conductivité que l'on mesure est la somme des conductivités par électrons et par trous.

Ce mécanisme de transfert d'électrons dans la bande de conduction par absorption de radiations lumineuses implique que les trous et les électrons soient *strictement indépendants* les uns des autres.

D'après ces considérations, les isolants et semi-conducteurs intri sèques devraient posséder un spectre d'absorption constitué uniqueme d'une bande continue, souvent appelée bande d'absorption fondamenta du réseau. Cette bande devrait :

1) débuter brusquement à la fréquence minimum correspondant une transition permise entre les deux bandes ;

2) avoir une forme qui résulte de la distribution des états d'énerg dans cette bande ;

3) correspondre exactement avec la courbe de photoconductivité e fonction de la longueur d'onde.

Les résultats expérimentaux sont en *désaccord* avec ces prévisions on observe toujours un décalage de la courbe d'absorption par rappo à la courbe de photoconductivité, le seuil de photoconductivité débutar toujours à des longueurs d'onde plus courtes. Ce phénomène était rest inexpliqué par la théorie des bandes qui identifiait le premier éta excité du système électronique à la limite d'absorption fondamental

Niveaux excités non conducteurs : excitons. — Frenkel (9) a fina lement proposé qu'un mécanisme d'absorption non accompagné d'effe photoélectrique interne devrait correspondre à des états liés d trou et de l'électron, c'est à-dire à des états d'excitation Ses calculs montrent que d tels états, non conducteurs, s propagent à travers tout l cristal. Ils appartiennent a réseau. On leur a donné l nom d'*excitons* (fig. 2) D'après Frenkel, la band d'absorption fondamental d'un cristal correspond tou jours à l'ionisation des halo gènes. Mais dans les états exci tés, l'électron reste lié au trou

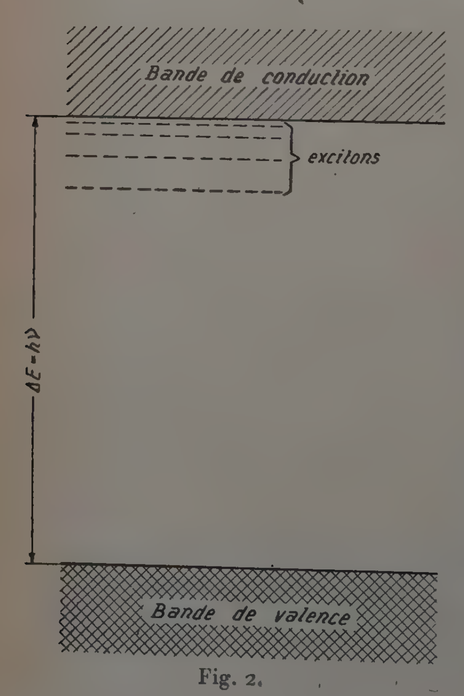


Fig. 2.

Wannier (39) a proposé une méthode approchée de calcu de ces états et a montré qu'il étaient analogues aux niveaux discrets d'un atome d'hydro gène.

Approximation de Mott — Dans les calculs pratiques il est possible d'utiliser l'ap-

roximation de Mott (23) qui est la suivante : on considère un électron un trou, mobiles l'un autour de l'autre dans un milieu de constante iélectrique moyenne $\bar{\varepsilon}$, en interaction coulombienne. Le potentiel sera onc de la forme :

$$V = \frac{-e^2}{\bar{\varepsilon} r} .$$

L'équation de Schrödinger correspondante s'écrit :

$$\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta\psi + \left(E + \frac{e^2}{\bar{\varepsilon} r}\right) \psi = 0.$$

= masse réduite de l'électron et du trou.

Ceci est l'équation de l'atome d'hydrogène, modifiée par la présence e $\bar{\varepsilon}$.

Mott a démontré que cette équation admet des solutions pour certaies valeurs de l'énergie telles que :

$$E_k = E_\infty - \frac{R^*}{\bar{\varepsilon}^2 k^2} \qquad k = 2, 3, 4, \ldots \infty$$

Dans cette formule, E_∞ *est la limite inférieure de la bande de conducon*. Les différents termes E_k représentent les énergies internes de liaison l'exciton, k est un nombre quantique (à ne pas confondre avec le vecur nombre d'onde $\vec{k}$) qui peut prendre *en principe* toutes les valeurs tières de $k = 1$ à $k = \infty$. R^* est une constante liée à la constante de ydberg R par la relation :

$$R^* = \frac{R\mu}{m} .$$

Il est généralement admis à l'heure actuelle que les transitions à mbre quantique k = 1, *correspondant à des transitions entre ats* S, *interdites en spectroscopie atomique, sont également intertes en spectroscopie de l'état solide.*

Conclusion. — D'après ce qui précède, on doit s'attendre à ce que spectre d'absorption d'un cristal parfait soit constitué de raies disetes, précédant, dans le sens des longueurs d'onde décroissantes, une nde d'absorption continue. L'un des buts de ce travail est de recherer de tels niveaux discrets dans les spectres d'absorption de l'iodure rgent et de l'iodure de plomb, afin d'apporter des preuves expérintales à une théorie qui, jusqu'à présent, n'avait pas encore été vérifiée ec certitude.

CHAPITRE II

Ordre de grandeur des coefficients d'absorption.

Nécessité de l'utilisation de couches minces. — Les raies di crètes attribuées à la formation de l'exciton possèdent des coefficien d'absorption $\varkappa$ comparables à ceux que l'on mesure à l'intérieur de bandes d'absorption fondamentale des réseaux. Nous avons vu que le états électroniques excités des solides mettent en jeu l'ensemble de électrons de valence, dits « optiques », du réseau cristallin. Lorsqu les épaisseurs cristallines sont trop grandes, les niveaux d'excitons s recouvrent mutuellement et sont recouverts par la queue de la banc continue. Pour pouvoir observer ces niveaux, il faut par conséquen utiliser des *couches cristallines très minces*.

Hilsch, Pohl, Fesefeldt (7) (13) et leurs collaborateurs ont mesuré le coefficients d'absorption des halogénures alcalins en couches minces ont trouvé des valeurs de $\varkappa$ comprises entre 10^4 et 10^6 cm^{-1} pour le bandes fondamentales du réseau. Il est permis de prévoir, à notre avi pour les raies d'exciton, des coefficients $\varkappa$ de l'ordre de 10^3 à 10^5 cm^{-1} compte tenu du fait que le cristal, n'étant pas parfait, une certaine pro portion d'électrons optiques ne participe pas à la formation de l'exciton

Distinctions entre raies d'excitons et raies d'impuretés. — Il s'ag de distinguer, le cas échéant, entre *raies d'excitons et raies d'impu retés*.

Par des considérations énergétiques, Mott (22) a calculé pour le coe ficient d'absorption $\varkappa$ une expression de la forme :

$$\varkappa = \frac{\pi N e^2 f}{mc\Delta\nu} (\text{cm}^{-1})$$

N = nombre de centres absorbants par centimètre cube de matière e = charge de l'électron, m = masse de l'électron, c = vitesse de l lumière, $\Delta\nu$ = largeur de la raie ou bande et f = force de l'oscillateur

Dans le cas de l'*absorption propre du réseau*, comme par exempl le germanium, la formule précédente donne $\varkappa \sim 2.10^6$ cm^{-1} (observ 1.10^6 cm^{-1}) avec les hypothèses suivantes : $f = 1$, $\Delta\nu = 2{,}5$ eV $N = 4{,}5.10^{22}$.

Dans le cas des *centres F* où l'on a obtenu des concentrations d l'ordre de $N = 115.10^{16}$, on trouve $\varkappa = 345$ cm^{-1} (observé 310 cm^{-1}) avec $f = 1$, $\Delta\nu = 0{,}33$ eV (22).

Il résulte de ceci que les niveaux d'impuretés, s'ils existent, n sont plus observables avec les couches très minces nécessaires pour l mise en évidence des spectres de l'exciton.

CHAPITRE III

Spectroscopie par réflexion.

Le fait que le coefficient d'absorption d'un solide peut prendre des aleurs considérables à l'intérieur d'une bande d'absorption fondamenale ainsi que dans une raie d'exciton, a pour conséquence que lorsque a couche cristalline étudiée est trop épaisse (ce qui est souvent le cas ans les toutes premières expériences) seules les limites d'absorption, i elles existent, sont observables. Il est très difficile dans ces condiions, sinon impossible, d'obtenir des renseignements sur la forme et a structure des bandes d'absorption en observant les cristaux par ransmission.

On peut songer à étudier le spectre de réflexion afin d'en déduire des enseignements sur la structure des bandes d'absorption (24) (25). Des echerches effectuées par Nikitine et Reiss, ont montré que le spectre e réflexion révélait au voisinage des raies d'absorption des *variations u coefficient de réflexion* correspondant à un phénomène analogue ux rayons restants, suivi du côté des courtes longueurs d'onde par raport au maximum de la raie, d'une lacune de réflexion que les auteurs nt appelée « rayon manquant ».

Considérons une onde plane monochromatique tombant sur une lame ince isotrope d'une substance donnée, *absorbante*. Soient I_0 l'intenté de l'onde incidente, I_T celle de l'onde transmise, I_R celle de l'onde éfléchie et I_A l'intensité absorbée et diffusée. Entre ces grandeurs, on a relation :

$$I_0 = I_T + I_R + I_A \qquad (1)$$

L'onde diffusée résulte de la diffusion en surface due aux défauts 'homogénéité des couches minces, et de la diffusion en volume.

Pour l'étude qualitative qui est la nôtre, nous négligerons les termes e diffusion.

En prenant l'énergie de l'onde incidente comme unité, on peut écrire relation (1) sous la forme :

$$1 = T + R + A \qquad (2)$$

n appelant T le facteur de transmission, R le facteur de réflexion, A le cteur d'absorption.

La théorie classique des couches minces (20) permet d'exprimer aiséent les facteurs de réflexion et de transmission de ces couches en foncon des indices et des épaisseurs des milieux successivement traversés ır l'onde lumineuse.

Examinons le cas particulier d'une couche cristalline d'épaisseur x,

d'indice complexe $n_1 = n_s - ik$ déposée sur un support transparen[t] d'indice n_2, le tout placé dans un *milieu* d'indice n_0.

Les facteurs T et R mesurés côté *milieu* s'écrivent :

$$R = \frac{I_R}{I_0} = \frac{l_1 \exp \varkappa x + m_1 \exp - \varkappa x + p_1 \cos \varkappa x + q_1 \sin \varkappa x}{l_2 \exp \varkappa x + m_2 \exp - \varkappa x + p_2 \cos \varkappa x + q_2 \sin \varkappa x}$$

$$T = \frac{I_T}{I_0} = \frac{m_0}{l_2 \exp \varkappa x + m_2 \exp - \varkappa x + p_2 \cos \varkappa x + q_2 \sin \varkappa x}.$$

Le coefficient d'absorption $\varkappa$ est lié à l'indice d'absorption (k ou indic[e] d'extinction) par la relation :

$$\varkappa = \frac{4\pi k}{\lambda}$$

où λ est la longueur d'onde monochromatique incidente.

Les coefficients l_i, m_i, p_i, q_i, sont des fonctions des seuls paramè[-] tres $n_i(\lambda)$ et $\varkappa(\lambda)$.

Lorsque le produit $\varkappa x$ est grand, les formules précédentes peuvent s[e] simplifier et l'on a :

$$R \sim \frac{l_1}{l_2} \sim \frac{(n_s - n_0)^2 + k^2}{(n_s + n_0)^2 + k^2}$$

$$T \sim \frac{m_0}{l_2} \exp - \varkappa x \sim \frac{16 n_0 n_2 (n_s{}^2 + k^2)}{[(n_s + n_0)^2 + k^2][(n_s + n_2)^2 + k^2]} \exp - \varkappa x.$$

Compte tenu de ces approximations, la relation générale (1) s'écrit

$$I_A = I_0 [\alpha - \beta \exp(-\varkappa x)]$$

avec :

$$\alpha = 1 - \frac{(n_s - n_0)^2 + k^2}{(n_s + n_0)^2 + k^2}$$

$$\beta = \frac{16 n_0 n_2 (n_s{}^2 + k^2)}{[(n_s + n_0)^2 + k^2][(n_s + n_2)^2 + k^2]}.$$

L'absorption d'énergie lumineuse est, *dans ce cas*, une fonctio[n] exponentielle de l'épaisseur x traversée.

Les conditions de simplification précédentes sont réunies lorsque le[s] couches cristallines sont *épaisses et absorbantes* ou, d'une manièr[e] générale, lorsque leurs « épaisseurs optiques $\varkappa x$ » sont grandes.

On remarquera d'autre part que le coefficient de réflexion est, [à] l'approximation présente, une grandeur *indépendante* de l'épaisseur d[e] la couche cristalline. *Ces approximations ne sont plus valables dan[s] le cas des couches très minces, pour lesquelles les formules com[-] plètes, tenant compte de l'épaisseur, sont à appliquer.*

Considérons maintenant le cas d'une couche épaisse possédant un[e] bande d'absorption continue, à l'intérieur de laquelle, pour deux lon[-] gueurs d'onde différentes λ_1 et λ_2, les constantes optiques sont $\varkappa_1$, n_1 e[t]

$_2$, n_2. Le rapport $\frac{R_1}{R_2}$ des facteurs de réflexion correspondant à λ_1 et λ_2 e dépend que des constantes $\varkappa_i$ et n_i. Les fluctuations du facteur de éflexion d'une couche cristalline absorbante, dont l'épaisseur justifie emploi des formules approchées précédentes, sont donc la conséquence es variations avec la longueur d'onde des constantes optiques, abstraction faite d'états de surface possibles.

Nous avons appliqué ces considérations à l'étude des substances étuiées dans ce mémoire. Les couches que nous avions préparées dans des echerches préliminaires avaient des épaisseurs optiques trop grandes ; e spectre d'absorption observé par transmission ne montrait que des andes continues.

Le spectre de réflexion révélait, par contre, des structures situées l'intérieur de ces bandes.

Ces structures ont été confirmées par la suite, par l'observation des pectres d'absorption par transmission sur des couches de faible épaiseur optique.

La spectroscopie par réflexion fournit par conséquent des indiations intéressantes quant à la rentabilité d'une éventuelle echerche de la structure des bandes d'absorption de couches minces ristallines. Elle permet de mettre en évidence des raies non obserables par transmission si les couches sont trop épaisses (exemple : g. 6).

DEUXIÈME PARTIE

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

CHAPITRE PREMIER

Techniques générales.

Montages cryostatiques (fig. 3).

a) **Manipulations à 77° K.** — Le cryostat utilisé pour les mesures à la mpérature de l'azote liquide (par convention 77° K) est constitué d'un lindre en pyrex à double paroi de 10 cm de diamètre extérieur et 20 cm de long, prolongé d'un appendice de 2 cm de diamètre extéeur et 10 cm de long. Un support à 3 degrés de liberté permet la mise place de l'échantillon sur le trajet du faisceau lumineux.

Le remplissage avec le liquide réfrigérant se fait par un entonnoi

Les couches cristallines sont déposées sur des lamelles de verre ord naire de 8 mm × 25 mm × 1 mm. Ces lamelles sont fixées sur u cadre métallique prolongé d'une tige.

L'ensemble du dispositif est ensuite plongé dans le cryostat ; la sul stance est alors en contact direct avec le liquide réfrigérant.

Le support métallique est maintenu dans la position verticale par u moyeu placé dans un bouchon de liège s'encastrant sans effort dans

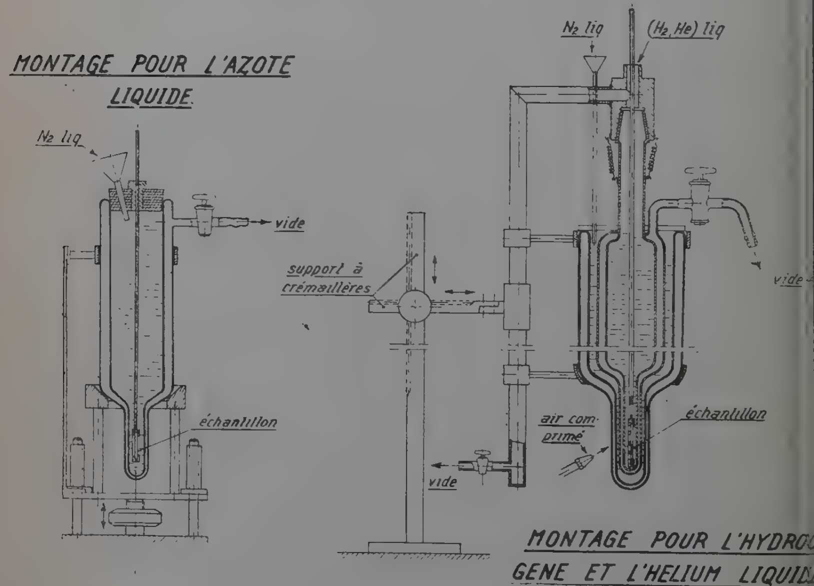


Fig. 3. — Montages cryostatiques.

partie supérieure du cryostat. La hauteur de l'échantillon, par rappo à l'axe du système optique centré, est réglée par une vis de serrage s trouvant dans le moyeu.

b) **Manipulations à 20° K et 4° K.** — Pour effectuer les mesures au températures de l'hydrogène et de l'hélium liquides (par conventio 20° K et 4° K), nous avons utilisé le montage cryostatique existant a Laboratoire Aimé-Cotton à Bellevue [1]. L'enceinte qui reçoit l'hydro gène ou l'hélium liquide est entourée d'une gaine étanche munie d'u

[1] Nous remercions très vivement Mme Couture et M. Jacquinot, Profes seurs à la Sorbonne, des conseils et de l'aide précieuse qu'ils nous ont donné lors de nos recherches.

obinet à vide. Ce cryostat est plongé dans un second vase Dewar ontenant de l'azote liquide. Une arrivée d'air comprimé empêche le ;ivrage éventuel de la partie inférieure de l'installation.

Le cryostat porte, à sa partie supérieure, un rodage qui s'adapte sur ın tube coudé. Ce tube permet la fixation d'une poche en toile suppor-ant le vase à azote liquide ainsi qu'un étrier de guidage. Un robinet ›ermet de vider toute l'installation avant les remplissages.

L'ensemble du dispositif est enfin fixé sur un support à crémaillère ı 2 degrés de liberté.

Un siphon sert au transvasement de *l'hydrogène liquide* de son éservoir dans le cryostat. Un robinet à pointeau permet de purger 'appareil par l'hydrogène gazeux et de contrôler l'admission d'H_2 iquide. La partie du siphon qui plonge dans le cryostat est munie, à son extrémité inférieure, d'une toile métallique qui empêche l'introduc-ion accidentelle d'impuretés dans l'installation.

Nous avons constaté qu'il était préférable de réduire le refroidisse-nent préliminaire par l'azote liquide à *quelques minutes* avant le rem-›lissage. Un refroidissement trop prolongé conduit toujours, malgré es précautions prises, à la formation très gênante de givre sur les parois ntérieures du cryostat.

Les opérations de remplissage en *hélium liquide* se font par adap-ation directe de l'appareil cryostatique au liquéfacteur. Après une ou leux purges à l'hélium gazeux, on procède au remplissage. L'hélium qui s'évapore pendant les mesures est récupéré par des canalisations conduisant au gazomètre.

Montages spectrographiques. — L'image fournie par une lampe à ruban de tungstène est formée au moyen d'un condenseur sur la couche cristalline placée dans le cryostat. L'image de la plage cristalline irradiée est ensuite formée à l'aide d'une lentille sur la fente d'un spectro-graphe.

Dans l'étude des *spectres d'absorption*, l'ensemble du dispositif est fixé sur un banc d'optique, placé dans l'axe du collimateur.

Dans l'étude des *spectres de réflexion*, l'axe optique du système source-condenseur fait un angle de l'ordre de 15° avec l'axe du collima-teur, l'angle ayant son origine sur l'échantillon.

Pour l'étude des *spectres de photoluminescence*, la source lumineuse et le condenseur sont placés perpendiculairement au banc optique. L'image de la source est toujours formée sur l'échantillon placé dans un cryostat. La lumière émise est ensuite focalisée sur la fente du spec-trographe.

La lumière excitatrice est fournie par une lampe à vapeur de mer-cure SP 500, très intense, filtrée par un écran de Wood.

Techniques photographiques et études des clichés. — Pour l'enregistrement photographique, nous avons utilisé des plaques commerciales courantes.

Pour l'étude des clichés, nous avons utilisé différentes méthodes.

La première, classique, consiste à tracer une courbe densitométrique du négatif. Plusieurs déterminations successives de la longueur d'onde d'une même raie ont donné des valeurs identiques à 1 Å près.

La mise en évidence de raies ou bandes (d'absorption ou de luminescence) est limitée par la sensibilité maximum de l'appareil de mesure.

Aussi avons-nous été amenés à effectuer dans certains cas des pointes visuels de maxima et de minima de noircissement directement sur les reproductions photographiques.

Nous avons construit, à cet effet, un appareil constitué d'une plaque métallique sur laquelle se déplace un cadre contenant un réticule de règle à calculer et mû par une vis micrométrique de platine de microscope. Dans cette méthode, les résultats de mesure sont aussi reproduits à 1 Å près. La méthode densitométrique est cependant préférable lorsqu'il s'agit de raies intenses.

Les longueurs d'onde des raies ont été obtenues, le cas échéant, par interpolation au moyen de la formule de Lagrange.

Enfin, dans l'étude des spectres de photoluminescence qui sont constitués, dans le cas d'AgI notamment, d'un grand nombre de raies et bandes, nous avons procédé à des enregistrements automatiques au moyen d'un potentiomètre enregistreur. Les erreurs sur les longueurs d'onde sont ici assez importantes, de l'ordre de 2 Å sur les raies de luminescence les plus étroites et 10 à 20 Å pour les bandes larges. Une méthode d'appoint consiste alors à tirer des clichés sur papier à gradation ultra-dure avec des temps de pose différents et à les étudier visuellement. Les maxima sont ainsi mieux mis en évidence et les erreurs sur les longueurs d'onde de ces maxima peuvent alors être considérablement réduites.

Lorsque le rapport des densités optiques de deux zones contiguës est tel que l'obtention des structures à l'intérieur de chacune d'elles nécessite l'emploi de deux temps de pose très différents, on peut réduire ce rapport en interposant un coin photométrique entre le papier photographique et l'objectif. Ce coin peut être constitué par une plaque ayant subi une impression en dégradé continu.

Nous avons, pour certains clichés figurant dans ce mémoire, utilisé la méthode dite de compensation. D'un négatif donné, nous avons tiré deux positifs contrastés. La superposition de ces derniers permet d'obtenir un nouveau négatif net et presque sans grain. Il faut prendre soin dans ces manipulations de repérer exactement les endroits à superposer.

CHAPITRE II

Préparation des couches minces.

Méthode par évaporation. — Les couches cristallines minces sont obtenues, soit par évaporation thermique du métal sur des supports en verre en présence de vapeurs d'iode, soit par ioduration de couches métalliques. Nous avons construit à cet effet l'appareil suivant :

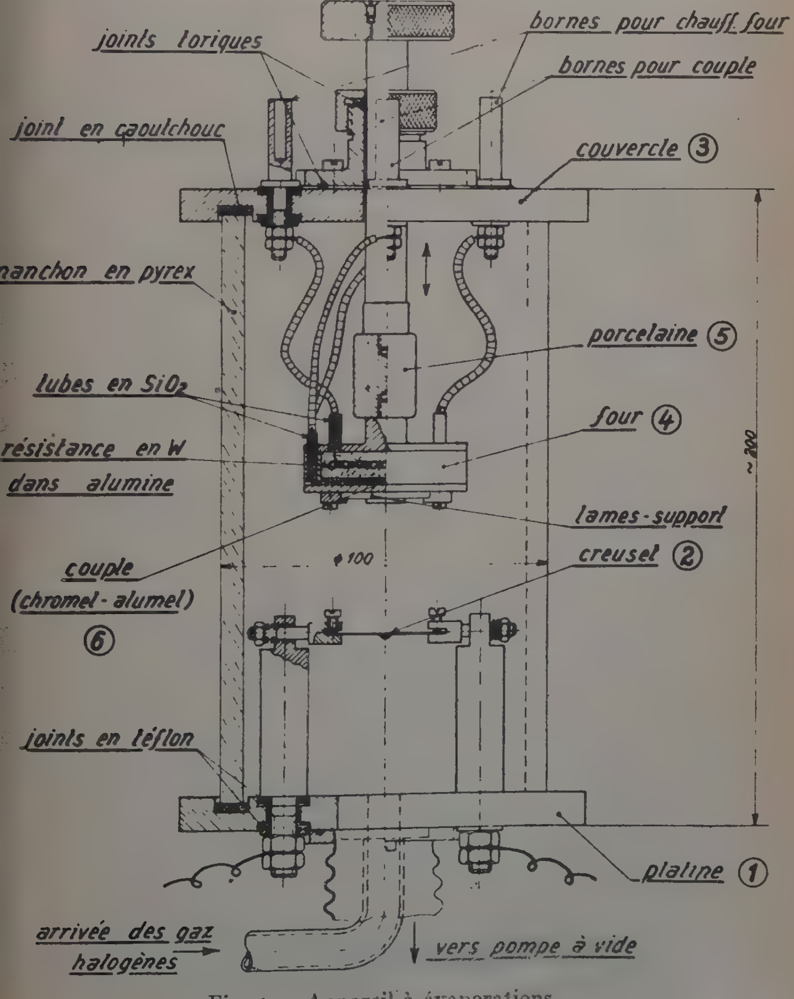


Fig. 4.— Appareil à évaporations.

a) **Description** (fig. 4). — L'appareil est constitué d'une platine e
laiton [1], d'un cylindre en verre pyrex et d'un couvercle en laiton.

Dans la platine (1) sont aménagés des orifices servant au passag
de deux électrodes, de la prise d'air et à l'arrivée des vapeurs d'iode
Les joints d'étanchéité sont en téflon. Les deux électrodes sont reliées
à leur partie supérieure, par une lame de tantale dans laquelle on pro
duit par pression, au moyen d'une matrice, une cavité hémisphériqu
formant creuset d'évaporation (2). Un ressort tend la lame de tantal
pendant son échauffement. Un fil de cuivre flexible, de 2.5 mm d
diamètre, relie la partie mobile de l'électrode à la partie fixe, afi
d'assurer l'arrivée du courant en cas d'isolement par les iodures pré
parés.

Dans le couvercle (3) peut coulisser une tige portant, à sa parti
inférieure, un four plat (4) sur lequel peuvent être appliquées quatr
lamelles de verre. La hauteur de ce four peut être réglée, même pen
dant les évaporations, grâce à un joint coulissant qui assure l'étanchéit
entre la tige et le couvercle. Le four est isolé thermiquement du cou
vercle métallique par un manchon en porcelaine (5). Les deux fils d'u
couple chromel-alumel (6) noyé dans la partie inférieure plane du four
ainsi que les fils de chauffe, sont reliés à quatre bornes isolées et étan
ches fixées dans le couvercle.

Chauffage du creuset. — La tension aux bornes de la lame de tan
tale est fournie par un transformateur basse tension 5 V-115 A ali
menté par un autotransformateur variable de 1,5 kW fonctionnant su
127 V. Un ampèremètre permet de contrôler l'intensité du courant d
chauffe qui peut atteindre 50 A.

Chauffage du four. — Le four peut être porté à des température
allant jusqu'à 500° C au moyen d'un enroulement de tungstène noy
dans une masse d'alumine. Le courant de chauffe est fourni par l'auto
transformateur précité.

Mesure des températures. — Les températures du creuset son
déduites par interpolation d'une courbe d'étalonnage établie en portan
les températures de solidification *dans le creuset*, d'un certain nombr
de corps étalons, en fonction des différences de potentiel aux bornes d
variac. Ces températures sont connues à 10° près.

Les températures du support de lames (partie plane du four) son
déduites des déviations d'un millivoltmètre branché aux bornes d
couple. La courbe d'étalonnage a été tracée *à partir des points d
fusion* des métaux suivants : zinc (420° C), plomb (327° C), étai
(232° C), indium (157° C), dans l'ordre des températures *décroissantes*
La définition des températures du support est bonne à 5° près.

[1] Nous avons choisi cet alliage pour des raisons techniques, malgré la
tension de vapeur du zinc entrant dans sa composition.

Installation à vide (fig. 5). — L'appareil est vidé par un groupe de pompage (1) constitué d'une pompe à palettes et d'une pompe à diffusion d'huile. La première utilisée seule donne un vide de l'ordre de 10^{-2} mm Hg. La seconde permet d'atteindre des vides d'environ 10^{-4} mm Hg. Une jauge Philani sert à la mesure du vide.

Entre l'appareil à évaporation et le groupe de pompage, est intercalé un piège métallique (2) que l'on peut refroidir à la température de l'azote liquide.

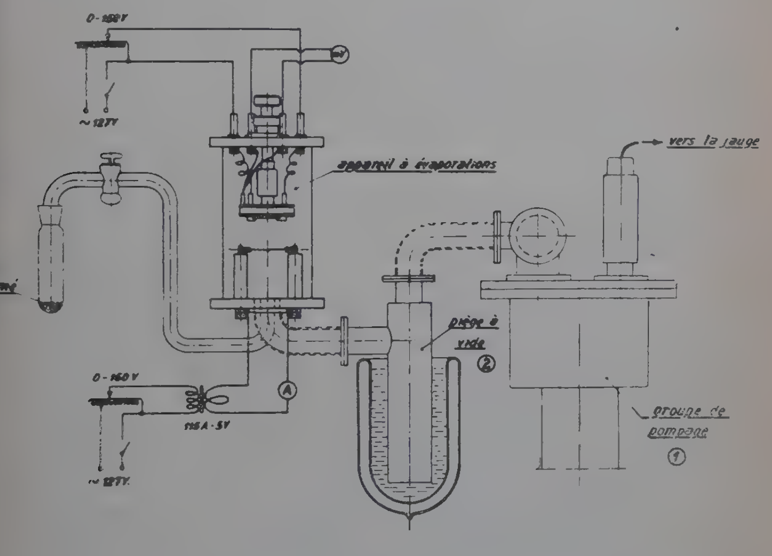


Fig. 5.

Production de vapeurs d'iode. — De l'iode bisublimé est placé dans un godet en verre fixé par l'intermédiaire d'un rodage conique sur une canalisation également en verre et munie d'un robinet. Un flasque permet de fixer la canalisation à la partie inférieure de la platine. L'étanchéité est obtenue par un joint torique.

b) **Préparation des couches minces.** — *Dégazage du four.* — L'appareil à évaporations est soigneusement nettoyé. Les pièces métalliques sont polies et les parties en verre soumises aux traitements habituels. On vide ensuite l'installation jusqu'à atteindre une pression de l'ordre de 10^{-4} mm Hg. On chauffe alors le four à environ 500° C, température que l'on maintient tant que la pression n'a pas repris sa valeur initiale ; cette pression atteint en effet des valeurs plus élevées pendant le dégazage du four. On arrête alors le chauffage en maintenant le pompage

jusqu'au refroidissement du four à 20° C Ces manipulations sont répétées deux ou trois fois au besoin.

Après le four, on procède au dégazage de la lame de tantale formant creuset.

Couches d'iodure d'argent. — L'argent métallique est d'abord fondu dans le vide, afin de le purifier autant que possible. Les lamelles de verre destinées à être recouvertes de substance sont ensuite fixées à la partie inférieure plane du four.

On procède alors à l'évaporation de l'argent en présence des vapeurs d'iode qui se forment par évaporation, à la *température ambiante*, de l'iode solide contenu dans le godet. Pour la préparation des couches minces, nous avons utilisé deux variantes : 1) on continue à pomper pendant la durée des réactions ; 2) le circuit de pompage est coupé pendant les évaporations.

La formation d'iodure d'argent est accélérée dans le second cas, mais les couches sont granuleuses.

La première variante a été utilisée de préférence. Les couches minces obtenues par ce procédé ne présentent pas de structure granulaire apparente ; elles sont homogènes et transparentes. Il est difficile de distinguer des grains superficiels sous des grossissements de 500 avec un pouvoir séparateur théorique de 0,35 μ.

Dans les réactions en présence de vapeurs d'iode, l'argent doit être évaporé à 1 030° C environ, le support étant à 3 cm de la source. Si l'évaporation est faite à des températures plus élevées, donc à plus grande vitesse, les couches sont constituées d'argent incomplètement transformé en iodure. Les évaporations à des températures inférieures ne donnent des dépôts qu'en des temps très longs (quelques minutes).

Couches d'iodure de plomb. — Les lames de verre sont placées à 3 cm du creuset d'évaporation. Ces lames, initialement à la température ambiante, éprouvent pendant l'expérience une augmentation de température de 5° environ. On procède à l'évaporation du plomb à 450° C en présence des vapeurs d'iode. Des couches minces d'iodure de plomb sont obtenues en *quelques secondes*.

c) **Remarques.** — La méthode qui vient d'être exposée est assez générale, car elle permet d'obtenir, dans des conditions semblables, des couches minces de nombreux halogénures métalliques. Nous l'avons appliquée par exemple dans la préparation d'iodures de cuivre, de mercure, de zinc, de thallium, d'indium, d'étain et de germanium. Les iodures peuvent enfin être transformés en bromures, chlorures et fluorures par déplacements chimiques.

Autres méthodes. — *a*) **Iodure d'argent.** — Des couches d'iodure d'argent ont encore été préparées par action directe de l'iode sur l'argent. Les lamelles de verre sont d'abord recouvertes d'une couche

l'argent. On laisse ensuite pénétrer dans l'enceinte la vapeur d'iode qui se forme dans le godet, en ouvrant le robinet de la canalisation (cette canalisation étant préalablement vidée par la pompe à palettes). La transformation de l'argent en iodure est complète en peu de temps. Ces couches sont parfaitement homogènes et transparentes. Elles sont planes ou convexes selon la distance qui sépare les lames de verre du creuset.

b) **Iodure de plomb. —** Hilsch, Pohl et Fesefeldt (7) (13) ont préparé leurs couches minces en sublimant la substance sur des supports en verre ou en quartz, soit dans un vide poussé, soit dans un gaz inerte, tel que l'argon.

Dans une première manière de procéder, nous avons également sublimé la substance sur des supports en verre, mais en opérant dans l'air. Les lames-supports sont placées à quelques dixièmes de millimètre de la substance. L'opération dure quelques secondes. Les couches obtenues sont transparentes, non granuleuses et présentent des teintes d'interférences ; mais il est probable qu'elles ne possèdent pas la composition stœchiométrique.

Nous avons aussi préparé des lames monocristallines par refroidissement d'une solution aqueuse chaude. Nous nous sommes servi de PbI_2 en poudre, d'origine industrielle, ou préparé au laboratoire par double décomposition entre des solutions de $PbCl_2$ et de KI.

Dans la méthode de refroidissement d'une solution chaude, l'iodure de plomb est dissous dans de l'eau distillée portée à 100° C. La solution chaude légèrement sous-saturée est versée dans un vase Dewar, que l'on ferme ensuite hermétiquement. En fin de refroidissement, qui dure environ 12 heures, on recueille des lamelles monocristallines de faible épaisseur, orientées perpendiculairement à l'axe et dont les dimensions transversales sont de quelques millimètres.

L'influence du temps de refroidissement sur la formation de ces monocristaux a été étudiée. Aucune différence n'a été observée entre des cristaux obtenus avec des temps de refroidissement de 12 heures et de 240 heures.

L'étude de la cristallisation en fonction de la *concentration* en PbI_2 n'a donné aucun résultat.

Nous avons tenté de préparer des *cristaux parallèles à l'axe*. Nous avons observé de tels spécimens lorsque la solution aqueuse est basique, ainsi que dans des films d'*alcool polyvinylique*, quoique en quantités très restreintes. Leurs dimensions transversales sont inférieures à 0,5 mm, leur longueur peut atteindre 5 mm. Nos efforts en vue d'obtenir des cristaux plus importants n'ont pas abouti.

La cristallisation en présence d'impuretés a aussi été examinée [1]. La formation de cristaux parallèles à l'axe n'a été observée dans aucun cas.

TROISIÈME PARTIE

ÉTUDE DE L'IODURE D'ARGENT

CHAPITRE PREMIER

Introduction.

Rappel des propriétés cristallographiques. — L'iodure d'argent est considéré comme un solide à liaisons ioniques, mais Huggins (15) a montré qu'il fallait tenir compte d'une importante composante homopolaire, pour pouvoir calculer correctement l'énergie du réseau.

L'iodure d'argent est susceptible de présenter quatre modifications (36), dont l'une n'existe qu'aux pressions élevées. La première variété, dite γ-AgI, est stable à la température ordinaire. Cette phase peut être obtenue par cristallisation à 116° C à partir de la substance amorphe (1). Sa structure est du type B_4 qui est celui de la würtzite hexagonale. Sa couleur est jaune clair.

Entre 137° C et 146° C, apparaît la seconde variété, dite β-AgI, qui cristallise dans le système cubique du type B_3 de la blende. Sa couleur est également jaune.

A des températures comprises entre 146° C et 552° C existe la modification α-AgI, de symétrie cubique du type B_{23}. Dans ce type de structure, les ions négatifs forment un réseau cubique centré ; on admet que les ions d'argent sont distribués statistiquement dans ce réseau.

AgI *ne se décompose pas sous l'action de la chaleur* (32). Les mesures de Tubandt et Eggert (37) montrent que la conductibilité d'AgI aux températures élevées est uniquement ionique. Les nombres de transport trouvés par ces auteurs valent $n_+ = 1,00$, $n_- = 0,00$. Les ions Ag^+ seuls sont mobiles aux températures élevées. Cette mobilité devient nulle aux très basses températures.

[1] Ces expériences ont été effectuées au Centre de Cristallographie de Nancy par Mlle Taurel que nous remercions bien vivement ainsi que M. le Professeur Chapelle qui nous a accueilli si aimablement dans son Laboratoire.

Propriétés optiques. — *a*) Les recherches sur les propriétés optiques des halogénures d'argent portent généralement sur AgBr et AgCl. Le spectre d'absorption de l'iodure d'argent, en couches minces sublimées sur des supports en verre, a été étudié par Fesefeldt et Gyulai (8).

Du côté des grandes longueurs d'onde de la bande d'absorption fondamentale du réseau, ces auteurs n'ont observé qu'une bande étroite, dont la position spectrale, peu affectée par la température, est à $\lambda = 4\,230$ Å (à 20° C). Schneider et O. Bryan ont confirmé ce résultat (35).

Nos travaux prouvent que le spectre d'absorption n'est pas si simple.

b) Les spectres de photoluminescence ont été peu étudiés. Meidinger (21) a supposé que la bande large de luminescence observée vers 4 500 Å aux basses températures pouvait provenir du réseau d'AgI pur. Les travaux de Farnell, Burton et Hallama (5) ont permis d'établir la multiplicité des bandes de luminescence d'AgI à 20° K et 77° K. Feofilov et Arkhanguelskaïa (6) ont cru pouvoir interpréter leurs résultats en les rapprochant des propriétés des excitons, mais il semble qu'ils aient confondu des spectres appartenant à différentes variétés d'AgI.

Spectroscopie par réflexion. — **Étude des couches épaisses à 77° K.** — Les premières couches d'iodure d'argent, que nous ayons préparées, possédaient des épaisseurs de l'ordre de 2 à 3 μ. Le spectre d'absorption observé à 77° K est constitué d'une bande continue débutant approximativement à la longueur d'onde $\lambda \sim 4\,286$ Å.

La même couche, *observée par réflexion*, montre une structure de raies fortement prononcées. Les longueurs d'onde sont indiquées sur la figure 6.

Le spectre de réflexion indique nettement l'existence, à l'intérieur de la bande continue, de trois maxima prononcés : $\lambda = 4\,279$ Å, $\lambda = 4\,211$ Å, $\lambda = 4\,164$ Å auxquels doivent correspondre des raies d'absorption. Selon Nikitine et Reiss (24), ces maxima doivent être accompagnés de trois rayons manquants.

En fait, on n'en observe que deux situés aux longueurs d'onde $\lambda = 4\,197$ Å et $\lambda = 4\,134$ Å. De plus le minimum de réflexion $\lambda = 4\,292$ Å n'est pas situé du côté des courtes longueurs d'onde du maximum correspondant, comme le prévoit la théorie actuelle.

L'étude des spectres d'absorption de couches très minces, qui sera faite aux chapitres suivants, confirme l'*existence effective* de raies d'absorption, aux longueurs d'onde : $\lambda = 4\,212$ Å et $\lambda = 4\,153$ Å.

Cette expérience montre que la spectroscopie par réflexion, opérée sur des *couches cristallines épaisses* permet de mettre en évidence des structures de bandes d'absorption dont l'observation par transmission est, sinon impossible, du moins très difficile. Les structures observées correspondent à des phénomènes *effectivement* observés par transmission sur des *couches minces*, comme nous le verrons par la suite.

Il n'existe pour l'instant aucune théorie permettant de prévoir, dans tous les cas, les positions *relatives* des maxima et minima d'absorption et de réflexion.

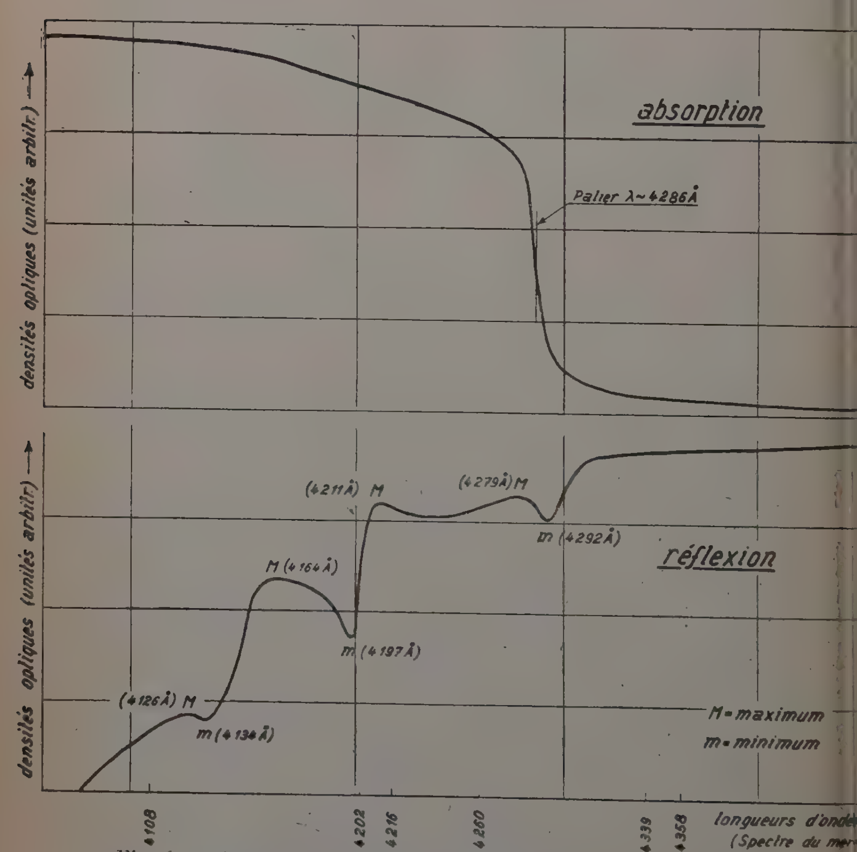


Fig. 6. — Spectres d'absorption et de réflexion de γ-AgI à 77° K (couche épaisse : 2-3 μ).

CHAPITRE II

Spectres d'absorption de couches non recuites.

Résultats de mesures (fig. 7 et 8).

Influence de l'épaisseur. — Les spectres étudiés ont tous été obtenus avec la même couche cristalline, dont l'épaisseur, évaluée d'après la couleur de réflexion, est de l'ordre de 0,8 μ.

Il nous a paru intéressant d'étudier l'influence de l'épaisseur sur les pectres d'absorption de ces lames. C'est pourquoi nous avons préparé ın certain nombre de couches dont les épaisseurs étaient en progression rithmétique.

Le cliché de la figure 9 montre des spectres obtenus à la température de l'azote liquide.

	Spectres d'absorption		Spect. de photoluminescence	
Température	Long. d'onde (Å)	Observations	Long. d'onde (Å)	Observations
293°K	4234±2	Observée par Fesefeldt		Non observé
249°K	4228±1 4180±1	Bande B1 Bande B2		Non observé
194°K	4219±1 4174±1 ~4050	Bande B1 Bande B2		Non observé
77°K			5500-6500 4500±20 4340±5 4285±2	Bandes faibles accident. Heidinger et Farnell Bande accidentelle Farnell et coll.
	4268±1 4260±1	Doublet de B1		
			4250±2 4236±2 4219±2	 Observée par Farnell et coll.
	4209±1 4153±1	Maximum de B1 Bande B2		
20°K et 4°K			6400 5600 5200	Bandes faibles accidentelles
			4500±20 4340 4285±2	Série de l'exciton
	4270±1 4262±1	Doublet de B1		
			4250±2 4236±2 4219±2	
	4212±0,5	Maximum de B2		
	4187±0,5 4172±0,5 4162±0,5 ~4154 4151±0,5	Série de l'exciton		

Fig. 8.

Lorsque l'épaisseur des couches diminue, le fond continu disparaît complètement et découvre une structure de raies discrètes qui persistent jusqu'aux très faibles épaisseurs (24) et que l'on a proposé d'appeler raies ultimes (26).

Discussion et interprétation des résultats. — Les mesures effectuées à différentes températures montrent que les bandes d'absorption sont d'autant plus nettes que la température est plus basse. Nous appellerons B_1 la bande de plus grande longueur d'onde, $\lambda = 4\,234$ Å (289° K), et B_2 la bande de longueur d'onde plus courte. Les formes des bandes B_1 et B_2 sont asymétriques à toutes les températures. Leurs maxima

sont situés du côté des courtes longueurs d'onde par rapport à leurs longueurs d'onde moyennes.

A la température ambiante (289° K), on ne distingue que le maximum de B_1. Lorsque la température passe de 289° K à 250° K, on observe un affinement de B_1 en même temps qu'apparaît le maximum de B_2. Quand la température passe de 250° K à 77° K, les maxima de B_1 et B_2 se déplacent vers les courtes longueurs d'onde. Les variations thermiques ne sont pas égales et valent respectivement :

$$\left(\frac{\Delta\upsilon}{\Delta T}\right)B_1 = 62 \text{ cm}^{-1}/^\circ\text{C} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\Delta\upsilon}{\Delta T}\right)B_2 = 90 \text{ cm}^{-1}/^\circ\text{C} \ (289^\circ \text{K} \geqslant T \geqslant 77$$

Ceci indique que les deux bandes ne subissent pas la même *influence de la part du réseau*. Leurs configurations diffèrent notablement à 77° K. La bande B_1 s'élargit et révèle une structure tandis que B_2 s'affine seulement. Ces faits, ainsi que les variations thermiques différentes, nous conduisent à émettre l'hypothèse que *les deux bandes n'ont pas la même origine*.

La bande B_1 couvre à 77° K un domaine spectral qui s'étend de $\lambda \sim 4\,270$ Å à $\lambda \sim 4\,202$ Å soit $\Delta\lambda \sim 70$ Å, alors qu'à 250° K cet intervalle n'est que de $\Delta\lambda \sim 40$ Å. Nous constatons ici un *élargissement de bande lorsque la température baisse*, probablement par suite de l'apparition de transitions électroniques supplémentaires, en particulier les deux raies nouvelles $\lambda_1 = 4\,268 \pm 1$ Å et $\lambda_2 = 4\,260 \pm 1$ Å. Il faut donc admettre que ces transitions sont interdites pour des température $T > 77°$ K.

Seule la bande B_1 éprouve des changements de configuration importants entre 289° K et 77° K, alors que B_2 garde son allure.

Il en est tout autrement entre 77° K et 4° K. La structure de B_1 reste inchangée alors que celle de B_2 devient complexe. D'autre part, le maximum de B_1 est passé de $\lambda = 4\,209$ Å à $\lambda = 4\,212$ Å, donc un *déplacement négatif* $\frac{\Delta\upsilon}{\Delta T} \sim -23$ cm^{-1}/° C, alors que le maximum de B_2 a éprouvé un *déplacement positif* de $\lambda = 4\,153$ Å à $\lambda = 4\,151$ Å, soit $\frac{\Delta\upsilon}{\Delta T} \sim +16$ cm^{-1}/° C. Ces divergences donnent des arguments supplémentaires en faveur de la distinction des origines des deux bandes.

La bande B_2 est composée, à 4° K et à 20° K, d'un ensemble de raies discrètes, qui convergent dans le sens des courtes longueurs d'onde (voir fig. 8 et 9). *Ceci indique que nous sommes en présence d'états stationnaires, dont les probabilités de transition augmentent à mesure que l'on se rapproche de l'absorption continue.*

A des températures plus élevées, en tout cas égales ou supérieures à 77° K, ces raies s'élargissent et se recouvrent par suite de l'agitation thermique.

Spectre de l'exciton. — Nous pensons que ces niveaux discrets sont identiques à ceux que prévoient les théories de Peierls (33) et Frenkel (9). Ces raies présentent un certain nombre de caractères propres aux raies attribuées à la formation des excitons dans les cristaux (fig. 7) :

1. Elles sont localisées du côté des grandes longueurs d'onde de la bande continue.
2. Leurs coefficients d'absorption sont très importants et de l'ordre de 10^5 cm^{-1}.
3. On observe enfin une régularité et une continuité dans la décroissance des intervalles $\Delta\nu$ (cm^{-1}) entre raies consécutives comme le prévoit la théorie.

Les nombres d'onde de ces raies peuvent être groupés, dans l'approximation de Mott, dans la formule hydrogénoïde suivante :

$$\nu_k = 24\,010 - \frac{1\,790}{k^2}\,(cm^{-1}) \qquad k = 3, 4, 5, \ldots \infty.$$

Cette formule redonne les valeurs expérimentales à 10 cm^{-1} près. La longueur d'onde $\lambda \sim 4\,154$ Å, située dans le domaine spectral immédiatement contigu à la limite de série, correspond probablement à un amas de raies non résolues, à grands nombres quantiques.

Nous n'avons pas pu trouver de formule satisfaisante en attribuant le nombre quantique $k = 2$ à la raie $\lambda = 4\,187$ Å ; seule la valeur $k = 3$ conduit à une formule acceptable.

La correspondance entre les valeurs observées et calculées est donnée par le tableau suivant.

Les raies théoriques $k = 2$ et $k = 1$ ne sont pas observées, la première tombant à l'intérieur de la bande d'absorption B_1, la seconde étant interdite par les règles de sélection (anticipant sur les résultats de photoluminescence décrits au chapitre suivant, nous signalons que la position théorique de la raie $k = 1$, soit $\lambda = 4\,484$ Å correspond très bien avec son homologue en luminescence $\lambda \sim 4\,500$ Å).

Nombre quantique	Observé	Calculé	Erreur $\Delta\lambda = \lambda_{calc.} - \lambda_{obs.}$
$k = 1$	Non observé	$\lambda = 4\,484$	—
$k = 2$	Non observé	$\lambda = 4\,229{,}5$	—
$k = 3$	$\lambda = 4\,187$	$\lambda = 4\,186$	-1 Å
$k = 4$	$\lambda = 4\,172$	$\lambda = 4\,170{,}5$	$-1{,}5$ Å
$k = 5$	$\lambda = 4\,162$	$\lambda = 4\,163{,}5$	$+1{,}5$ Å
$k = \infty$	$\lambda = 4\,151$	$\lambda = 4\,151$	0

Ce tableau montre que l'accord, sans être excellent, n'en est pas moins satisfaisant. L'erreur introduite est néanmoins, tantôt positive, tantôt négative. Il paraît raisonnable d'expliquer ces écarts par les influences conjointes et contradictoires des dispersions anormales qui résultent de la bande B_1 qui précède la série et de l'absorption continue qui la suit, dans le sens des courtes longueurs d'onde. Des divergences analogues, moins importantes il est vrai, ont été observées avec Cu_2O (27) (28).

Ecrivons la formule de Mott dans deux cas : ε_0 = constante et ε_ν = variable :

$$\nu_k^0 = \nu_\infty^0 - \frac{R'}{\varepsilon_0^2 k^2} \qquad \nu_k^\nu = \nu_\infty^\nu - \frac{R'}{\varepsilon_\nu^2 k^2}.$$

Faisons l'hypothèse que les nombres d'onde des raies $k = 1$ soient les mêmes dans les deux cas et posons :

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_0[1 + f(\nu)]$$

où $f(\nu)$ est une fonction continue et croissante du nombre d'onde ν et qui exprime la dispersion anormale.

L'intervalle $\Delta\nu$ qui sépare deux raies de nombres quantiques $k = 1$ et $k = k$ a pour valeur dans les deux cas envisagés :

$$\Delta_\nu^\nu = \nu_k^0 - \nu_1^0 = \frac{R'}{\varepsilon_0^2}\left(1 - \frac{1}{k^2}\right)$$

$$\Delta_\nu^\nu = \nu_k^\nu - \nu_1^\nu = \frac{R'}{\varepsilon 0}\left\{1 - \frac{1}{k^2[1 + f(\nu)]^2}\right\}$$

La combinaison de ces deux formules donne :

$$\Delta_\nu^0 - \Delta_\nu^\nu = \frac{R'}{\varepsilon_0^2 k^2}\left\{\frac{1}{[1 + f(\nu)]^2} - 1\right\}.$$

Le second membre est toujours négatif, de sorte que l'on a toujours $\Delta_\nu^0 < \Delta_\nu^\nu$.

On constate que l'intervalle séparant deux raies d'exciton est plus grand si l'on tient compte de la dispersion anormale.

CHAPITRE III

Photoluminescence des couches non recuites.

Résultats de mesures (fig. 8). — Les couches étudiées dans ce chapitre sont constituées d'iodure d'argent hexagonal comme il en résulte de l'analyse au diffractomètre électronique.

Remarques. — 1) Caractéristiques générales de la photoluminescence observée. — Nous n'avons pas observé de photoluminescence aux températures T > 77° K. D'une manière générale, les positions des raies et bandes sont concordantes pour les différents échantillons étudiés.

Les intensités des bandes de courtes longueurs d'onde sont *toujours plus faibles* avec des couches qui donnent en même temps des bandes aux grandes longueurs d'onde.

Par abaissement de température, l'intensité de l'émission est fortement augmentée d'autant plus que la température est plus basse.

Les demi-largeurs et les intensités des bandes diminuent avec leur longueur d'onde.

2) Réabsorption de l'énergie lumineuse émise. — Les intensités relatives des raies de plus courtes longueurs d'onde varient d'un échantillon à l'autre. Nous proposons que ceci provient de la *réabsorption par le réseau de l'énergie lumineuse émise*. Ce phénomène est important car il est responsable, à notre avis, du fait que l'on n'a que très rarement observé des spectres de raies discrètes en photoluminescence. En effet, presque toutes les études de luminescence ont été entreprises sur des cristaux épais, qui réabsorbent les radiations de luminescence d'autant plus complètement que celles-ci sont de faible intensité.

Il conviendrait donc de reconsidérer les résultats de photoluminescence cristalline et d'étudier les substances en couches minces. L'existence de ce phénomène d'affaiblissement avait cependant déjà été remarquée, mais non expliquée par Farnell, Burton et Hallama (5).

Discussion et interprétation des résultats. — Nous voyons (fig. 8) que le spectre de photoluminescence des couches non recuites est constitué à 77° K d'un grand nombre de raies et bandes.

Les résultats obtenus avec des échantillons différents, épais et minces sont concordants, sauf en ce qui concerne les trois bandes $\lambda = 4\,340$ Å, $\lambda = 5\,600$ Å, $\lambda \sim 6\,400$ Å, sur lesquelles nous reviendrons plus loin. Tous les spectres révèlent une forte émission bleue de longueur d'onde $\lambda \sim 4\,500$ Å et dont la demi-largeur est de l'ordre de 150 Å aux très basses températures (20° K et 4° K). Cette bande est suivie, du côté des courtes longueurs d'onde, d'autres bandes dont la demi-largeur et l'intensité diminuent avec leur longueur d'onde. Les probabilités de transition attachées à ces bandes diminuent avec λ. *L'émission de radiations est d'autant plus probable que l'énergie émise est plus faible.*

On observe d'autre part que la luminescence est considérablement accrue par abaissement de température. Elle est très intense à 4° K. Ce fait est à rapprocher de l'apparition, aux seules basses températures, des raies discrètes attribuées à l'exciton.

Les valeurs $\Delta\nu/\Delta T$ des déplacements éventuels de ces bandes entre

77° K et 4° K ne sont pas décelables. Si de tels déplacements existent, ils sont du même ordre de grandeur que les erreurs de détermination des longueurs d'onde des maxima des bandes.

L'intervalle qui sépare les maxima de deux bandes consécutives décroît à mesure que la longueur d'onde diminue, de sorte que l'ensemble des bandes converge vers les courtes longueurs d'onde. Ces différents caractères semblent indiquer que nous sommes en présence d'une série de raies et bandes de même nature (fig. 10 et 11).

Les nombres d'onde des raies et bandes de l'ensemble en discussion, peuvent être groupés dans la formule hydrogénoïde suivante :

$$\nu_k = 23\,702 - \frac{1\,480}{k^2}\ (\text{cm}^{-1}) \qquad k = 1, 2, 3, 4, \ldots \infty$$

Pour établir cette formule, nous avons pris comme points de départ les nombres d'onde de la bande $\lambda = 4\,500$ Å à laquelle nous avons attribué le nombre quantique $k = 1$, et le maximum $\lambda = 4\,219$ Å avec $k = \infty$.

Le tableau suivant donne la correspondance entre les valeurs observées et les valeurs calculées. L'accord est d'autant plus satisfaisant que, certaines de ces bandes étant très larges, leurs maxima sont difficiles **à déterminer avec précision.**

Il résulte de ce qui précède que ces raies et bandes peuvent être attribuées à l'exciton. *Notons le fait remarquable que la raie* k = 1 *ne semble pas être une transition interdite en émission*, comme c'est le **cas en absorption.**

Nombre quant.	Long. d'onde (Å)	Nombre d'onde (cm^{-1})		$\Delta\nu$ (cm^{-1}) $= \nu_0 - \nu_k$		Erreur $\Delta\nu_{obs.} - \Delta\nu_{calc.}$
		Observé	Calculé	Observé	Calculé	
1	4 500	22 222	22 222	1 480	1 480	0
2	4 285	23 337	23 332	365	370	− 5
3	4 250	23 5[illegible]	23 538	173	164	+ 9
4	4 236	23 607	23 610	95	92	+ 3
∞	4 219	23 702	23 702	—	—	0

L'interprétation de l'émission de raies et bandes discrètes d'excitons pourrait, à notre avis, être la suivante : l'absorption de quanta lumineux crée des états d'excitation en dessous de la bande de conduction ; après leur création, ces états polarisent le réseau cristallin. La recombinaison des trous et des électrons (annihilation de l'exciton) dans la bande de valence se fait ensuite à partir de ces niveaux d'excitons **polarisés.**

En comparant les spectres de l'exciton en absorption et en photoluminescence (fig. 11), on constate que ce dernier est tout entier situé du côté des grandes longueurs d'onde de la limite de série de l'exciton en absorption.

Il n'en est pas de même si l'on compare le spectre de luminescence à l'absorption continue d'une couche épaisse d'AgI. *Dans ce cas, l'émission empiète fortement sur le domaine spectral couvert par la bande d'absorption.* On en déduit qu'un palier d'absorption ne peut pas, sans de sérieuses réserves, constituer un critère pour la détermination de la largeur de la zone interdite d'après le modèle de Wilson.

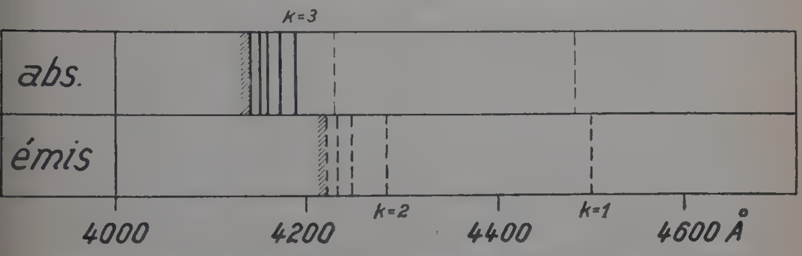


Fig. 11. — Schéma comparatif des spectres de l'exciton en absorption et en photoluminescence dans γ-AgI à 4° K.

Remarques. — 1) Dans la discussion précédente, nous n'avons pas tenu compte des trois bandes de longueurs d'onde 4 340 Å, 5 600 Å, 6 400 Å. La première de ces bandes n'a été observée qu'avec un seul échantillon. Les autres apparaissent plus souvent, mais elles sont très faibles. Il n'est pas possible d'interpréter ces transitions à ce stade de notre exposé. L'étude des couches ayant subi des traitements thermiques nous en donnera la possibilité dans la suite de ce mémoire.

2) On constate que les intensités des bandes de la série hydrogénoïde sont affaiblies par l'apparition des bandes auxiliaires jaune et rouge. Ceci peut signifier que l'émission des raies et bandes convergentes est perturbée par une cause qui ne peut pas être définie pour l'instant faute d'arguments. Nous en reparlerons plus loin également.

CHAPITRE IV

Spectres d'absorption des couches recuites.

Résultats de mesures. — *a*) **Introduction.** — Bien que les couches obtenues par synthèse en phase gazeuse à la température ambiante soient constituées de γ-AgI hexagonal, nous avons estimé qu'il pou-

vait être intéressant d'étudier l'influence, sur les spectres d'absorption et de luminescence, d'un recuit au voisinage de la température de cristallisation. Nous avons choisi la température de 100° C qui, tout en étant voisine de la température de cristallisation de l'iodure d'argent, soit 116° C d'après Berthelot (1), est encore assez éloignée du point de transformation : 146° C.

Nous avons également tenté de mettre en évidence la variété cubique chaude α-AgI qui se forme à des températures supérieures à 146° C. Comme le point de fusion d'AgI est 552° C dans l'air, nous avons choisi une température de recuit assez élevée, soit 360° C.

Nous avons aussi étudié l'influence de la trempe sur l'un de ces spectres.

b) **Résultats obtenus à 4° K** (fig. 12). — *Spectre d'absorption des couches recuites à 100° C.* — Nous avons utilisé des couches obtenues à la température ambiante par synthèse en phase gazeuse et dont le spectre d'absorption était conforme aux résultats décrits au chapitre II. Ces couches ont été portées à 100° C dans le vide et maintenues à cette température pendant 1 heure. Le refroidissement était obtenu en 30 minutes environ.

Les résultats de mesure sont indiqués sur la figure 12. On notera le fait que la série hydrogénoïde précédemment décrite (page 1707) n'est plus observée avec des couches recuites.

Spectre d'absorption des couches recuites à 360° C et non trempées. — Ces couches ont la *couleur caracteristique orangée* de la variété α-AgI. Leur spectre d'absorption est très différent de celui que nous venons de décrire. Il est constitué d'une bande d'absorption continue, unique, qui s'étend de $\lambda \sim 4\,975$ Å à l'ultra-violet, sans structure apparente ; le bord de cette bande n'est pas rigoureusement défini.

Couches recuites à 360° C et trempées. — Les couches, après avoir été maintenues à 360° C pendant 1 heure, ont été refroidies brusquement à la température de l'azote liquide. Nous avons ainsi voulu éviter une éventuelle retransformation de α-AgI en γ-AgI. Le spectre d'absorption est toujours constitué d'une seule bande continue, mais le bord est plus nettement défini et débute à la longueur d'onde $\lambda \sim 5\,005$ Å.

c) **Étude particulière des couches trempées.** — Nous avons étudié ces couches également à 20° K et 77° K, afin de mettre en évidence la variation, avec la température, de la longueur d'onde du bord de la bande continue ; les valeurs suivantes ont été mesurées :

$$20^\circ\,K : \lambda \sim 4\,994 \text{ Å} \qquad 77^\circ\,K : \lambda \sim 4\,940 \text{ Å}.$$

Compte tenu de la longueur d'onde mesurée à 4° K, soit $\lambda \sim 5\,005$ Å,

on constate le phénomène inhabituel du *déplacement de la bande d'absorption vers les grandes longueurs d'onde lorsque la température de l'échantillon diminue.*

Discussion et interprétation des résultats. — *a*) **Couches recuites à 100° C.** — L'analyse des résultats précédents montre que le recuit à 100° C a pour effet de provoquer une translation des raies d'absorption vers les grandes longueurs d'onde. Cette translation est accompagnée d'une régression du fond continu. L'influence de la structure de la couche cristalline est manifeste.

En effet, la comparaison des positions spectrales à 4° K du doublet de B_1 dans des couches recuites et des couches non recuites montre que les deux composantes du doublet éprouvent les déplacements suivants, vers les grandes longueurs d'onde :

$$\Delta\lambda_1 = 4\,286\text{ Å} - 4\,270\text{ Å} = 16\text{ Å}$$
$$\Delta\lambda_2 = 4\,268\text{ Å} - 4\,262\text{ Å} = 6\text{ Å}.$$

Les intervalles qui séparent les deux composantes sont également différents dans les deux cas :

$$\lambda_1 - \lambda_2 = 4\,286 - 4\,268 = 18\text{ Å (couches recuites)}$$
$$\lambda_1 - \lambda_2 = 4\,270 - 4\,262 = 8\text{ Å (couches non recuites).}$$

D'autre part, le maximum de la bande B_2 (limite de série de l'exciton), qui se situe à $\lambda = 4\,151$ Å (4° K) dans les couches à caractère cristallin *nettement hexagonal*, se déplace également vers les grandes longueurs d'onde lorsque la température du recuit augmente. A 100° C, ce maximum est situé à $\lambda = 4\,167$ Å.

Il faut par conséquent admettre que *l'indice de réfraction des couches recuites est supérieur à l'indice des couches non recuites.*

On observe d'autre part que les intensités des deux composantes du doublet sont considérablement augmentées par le recuit.

Nous pensons que le doublet de B_1 est un accident dans le spectre d'absorption de γ-AgI, c'est-à-dire que l'apparition de ce doublet est liée à l'existence dans le réseau hexagonal d'une certaine proportion d'iodure d'argent cubique β-AgI.

b) **Couches recuites à 360° C.** — On a vu précédemment, page 1712, que les couches recuites à cette température ne révèlent à l'observation spectroscopique qu'une seule bande d'absorption continue.

L'analyse par diffraction électronique de couches d'iodure d'argent déposées sur collodion, recuites vers 230° C montre qu'elles sont consti-

tuées d'iodure cubique du type B_{23} de paramètre $a = 5\,034$ Å [1]. Nous admettrons que le spectre décrit correspond bien à la variété α-AgI.

Il faut cependant remarquer que la longueur d'onde du bord de la bande continue est assez mal définie. Des mesures effectuées à 3 mois d'intervalle donnent des résultats qui diffèrent d'une dizaine d'angströms. Nous pensons que ces divergences sont la conséquence d'une retransformation partielle de α-AgI en l'une des deux autres variétés.

CHAPITRE V

Photoluminescence des couches recuites.

Résultats de mesure. — *a*) **Introduction.** — Dans une première étude faite à la température de l'azote liquide (77° K), nous avons utilisé les couches décrites au chapitre IV, c'est-à-dire recuites à 100° C et 360° C. La différence notable entre les spectres observés nous conduit à penser que le spectre de photoluminescence d'AgI, publié par Feofilov et Arkhanguelskaïa (6), pourrait être dû à un mélange de plusieurs variétés d'AgI. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons recuit des couches également à 180° C, température légèrement supérieure à la température de transformation de l'iodure d'argent, afin d'obtenir des couches de composition mixte. Les résultats, que nous allons décrire, montrent que cette manière de voir était correcte.

b) **Spectres observés à 77° K.** — *Couches recuites à 100° C.* — Deux bandes larges, de faible intensité, se placent aux longueurs d'onde suivantes : $\lambda \sim 6\,400$ Å et $\lambda \sim 5\,280$ Å. Chacune d'elle couvre un domaine spectral de l'ordre de 160 Å.

La bande principale bleue très intense, située à la longueur d'onde $\lambda \sim 4\,500$ Å, a une largeur totale d'environ 600 Å. La forme de cette bande est asymétrique. Son maximum est déplacé du côté des grandes longueurs d'onde, par rapport à sa longueur d'onde moyenne. Il existe une indication d'un maximum secondaire vers $\lambda = 4\,340$ Å. Dans la partie violette du spectre, on observe une bande étroite, dont le maximum est à $\lambda = 4\,265$ Å et qui s'étend jusque vers 4 200 Å. L'intensité de cette bande est inférieure à celle de la bande principale.

Couches recuites à 180° C. — Le spectre que l'on observe avec ces lames diffère notablement du précédent par la présence de deux fortes

[1] Mesure effectuée par M. P. Michel, Laboratoire de Minéralogie de Strasbourg que nous remercions vivement de son obligeance ainsi que M. le Professeur Goldsztaub de l'intérêt bienveillant qu'il nous a constamment témoigné.

bandes jaune et rouge ; les intensités de celles-ci sont comparables à celle de la bande bleue. Ces bandes, dont les maxima se situent à $\lambda \sim 6\,400$ Å et $\lambda \sim 5\,800$ Å, se recouvrent partiellement. On observe ensuite une luminescence plus faible, qui s'étend de 4 700 Å à 4 200 Å et qui présente un maximum prononcé vers 4 560 Å. Ce maximum est attribué à la bande principale bleue.

Couches recuites à 360° C trempées ou non. — Le spectre fourni par ces lames est caractérisé par l'absence complète de toute luminescence bleue ou violette. On n'observe qu'une bande orangé-rouge qui, partant de la longueur d'onde $\lambda \sim 6\,700$ Å, s'étend jusqu'à $\lambda \sim 5\,700$ Å. Cette bande possède un maximum intense vers 6 400 Å.

c) **Spectres observés à 20° K.** — Nous n'avons pas eu la possibilité matérielle d'étudier, à cette température, d'autres couches que celles qui ont été recuites à 360° C.

Le spectre de luminescence des *couches trempées* est composé de trois bandes très intenses, de longueurs d'onde $\lambda \sim 6\,400$ Å, $\lambda \sim 5\,090$ Å, $\lambda = 4\,947$ Å. Les demi-largeurs et intensités de ces bandes diminuent avec leur longueur d'onde. Il n'existe aucune indication d'une émission à des longueurs d'onde inférieures à 4 947 Å.

Avec les *couches non trempées*, on observe, en partant des grandes longueurs d'onde, un ensemble de sept raies et bandes situées à : 6 400 Å, 5 600 Å, 5 090 Å, 4 986 Å, 4 965 Å, 4 947 Å, 4 930 Å. Les trois premières raies sont très intenses et larges ; les trois dernières sont étroites et faibles, d'intensités inégales. On observe ensuite une bande large $\lambda = 4\,680$ Å et une autre bande étroite $\lambda = 4\,395$ Å. Ces deux bandes sont de faible intensité.

d) **Spectres observés à 4° K** (fig. 13).

Discussion et interprétation des résultats. — Nous avons vu que les spectres de photoluminescence des couches minces d'AgI recuites dépendent fortement des traitements thermiques subis par ces couches.

La luminescence n'est appréciable qu'aux températures de l'hélium et de l'hydrogène liquides. A des températures plus élevées, l'enregistrement des spectres nécessite des temps de pose de l'ordre de 8 heures avec une fente de 2 mm. Aux très basses températures, des fentes de 4/10 de millimètre et des poses au maximum égales à une demi-heure sont suffisantes.

Nous ne discuterons que les spectres obtenus à 20° K et 4° K. L'examen de la figure 13 permet de constater qu'à la suite d'un recuit à 100° C, apparaît une raie nouvelle de longueur d'onde $\lambda = 4\,985$ Å, en même temps que disparaissent les raies de nombre quantique $k > 2$, attribuées à l'exciton dans γ-AgI, sauf la limite de série $k = \infty$,

qui résulte probablement de l'accumulation de raies discrètes à grands nombres quantiques.

Lorsque la température du recuit est de 180° C, d'autres bandes apparaissent dans la partie rouge du spectre. On observe des bandes à $\lambda = 5\,090$ Å, $\lambda \sim 5\,600$ Å et $\lambda \sim 6\,400$ Å. Les bandes $k = 1$, $k = 2$, $k = \infty$ de l'exciton dans γ-AgI subsistent encore.

Il est donc manifeste que l'apparition des bandes aux grandes longueurs d'onde est liée à la transformation de γ-AgI en l'une des variétés cubiques.

Il est probable que la transformation de γ-AgI en α-AgI ne soit pas complète et que le réseau de α-AgI contient une certaine proportion de β-AgI. Cette proportion est sans doute très faible car le domaine de stabilité de β-AgI est très restreint (137° C-146° C).

Ceci semble être confirmé par l'étude au diffractomètre électronique [1] de couches déposées sur collodion, recuites à une température légèrement supérieure à celle du point de transformation. On constate que ces couches sont constituées d'un mélange de α-β et γ-AgI. La transformation de α-AgI cubique B_{23} en γ-AgI hexagonal se fait obligatoirement par passage par la forme β-AgI cubique B_3. Nos expériences propres montrent de plus, que la transformation de α-AgI, en une forme stable à basse température, est plus rapide que la transformation de β-AgI en γ-AgI.

Cette expérience nous a donc permis de retrouver les bandes signalées par Feofilov et Arkhanguelskaïa ; la comparaison des couches recuites à 100° C, 180° C et 360° C montre clairement que le spectre de luminescence indiqué par ces auteurs est un mélange de spectres appartenant à différentes variétés d'AgI.

Spectre de l'exciton dans α-AgI (fig. 14). — Le nombre de raies et bandes observées avec des couches recuites à 360° C est considérable.

Ces nombreuses raies et bandes présentent un certain nombre de caractéristiques propres qui permettent de les attribuer à l'exciton. Ce sont : la régularité de leur convergence vers les courtes longueurs d'onde, leur position spectrale par rapport à la bande d'absorption continue, la décroissance de leurs intensités et demi-largeurs avec leurs longueurs d'onde et enfin l'augmentation considérable de leurs intensités aux très basses températures.

Nous avons tenté de grouper les nombres d'onde de ces bandes en une série hydrogénoïde comme les spectres d'absorption et d'émission de γ-AgI. Pour un certain nombre de raies et bandes, nous avons pu établir la formule suivante valable à 20° K :

$$\nu_k = 20\,284 - \frac{2\,430}{k^2}\ (\text{cm}^{-1}) \qquad k = 1, 2, 3, 4, 6, \ldots \infty.$$

(1) Mesures effectuées par P. Michel.

La raie correspondant au nombre quantique $k = 5$ n'a pas été observée. D'autre part, les bandes de longueurs d'onde $\lambda = 5\,240$ Å et $\lambda = 6\,400$ Å n'ont pu être groupées dans cette formule.

Pour établir cette formule, nous avons admis comme limite de série le nombre d'onde de la raie $\lambda = 4\,930$ Å. Après quelques essais, nous

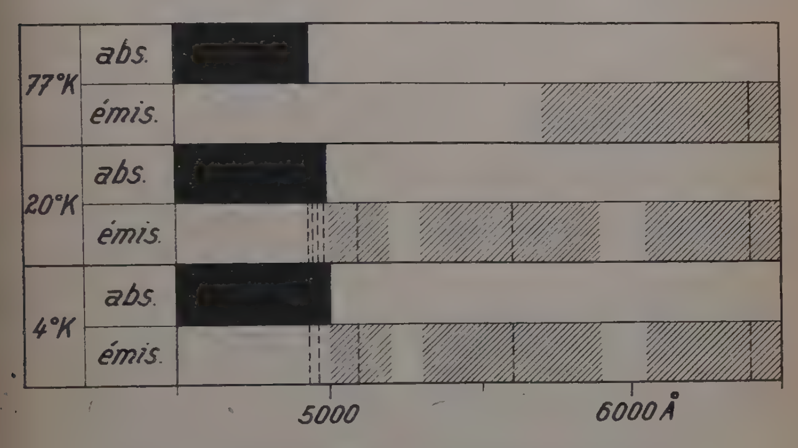


Fig. 14. — Schéma comparatif des spectres d'absorption et de photoluminescence attribués à α-AgI

avons été amenés à faire correspondre à la bande $k = 1$ le nombre d'onde de la bande $\lambda = 5\,600$ Å. Le choix de cette bande nous a, d'autre part, été suggéré par le fait qu'elle est observée dans toutes les *couches recuites*.

Le tableau suivant donne la correspondance entre les valeurs observées et les valeurs calculées par la formule ci-dessus.

Observé		Calculé			$\lambda_{obs.} - \lambda_{calc.}$
λ (Å)	ν (cm⁻¹)	k	ν (cm⁻¹)	λ (Å)	
4 930	20 284	∞	20 284	4 930	0
4 947	20 214	6	20 216	4 947,5	0,5
—	—	5	20 187	4 954,5	—
4 965	20 141	4	20 132	4 967	2
(4 986)	20 056)	3	(20 014)	4 996,5	9,5
5 090	19 646	2	19 675	5 082,5	7,5
5 240	19 084	—	—	—	—
5 600	17 854	1	17 854	5 600	0
6 400	15 625	—	—	—	—

Les valeurs observées et calculées sont en accord assez satisfaisant. Nous avons fait remarquer (p. 1708) que l'approximation de Mott ne tient pas compte des variations éventuelles des constantes diélectriques. Il est très probable que les mêmes influences se manifestent également pour les spectres en discussion.

Raies non interprétées. — Les raies $\lambda = 5\,240$ Å et $\lambda \sim 6\,400$ Å ne sont pas contenues dans la formule hydrogénoïde. Il est impossible de trouver une formule qui puisse redonner d'autres raies, si l'on tient compte des deux premières

Nous remarquerons que la bande $\lambda = 6\,400$ Å apparaît avec *toutes les couches, qu'elles soient recuites ou non*, se distinguant en cela des bandes groupées dans la formule précédente, qui n'apparaissent que dans les couches recuites à 360° C. Cette bande est d'autant plus intense que la température du recuit est plus élevée. Elle n'appartient par conséquent pas à γ-AgI, mais à l'une des deux variétés β-AgI ou α-AgI. La discrimination définitive ne pourra être faite qu'au chapitre suivant, lors de la discussion des couches déposées sur support chauffé.

La bande $\lambda = 5\,240$ Å n'apparaît pas dans toutes les couches recuites. Cette bande, tout comme la précédente, est très large. Le fait qu'elle disparaisse dans certaines couches recuites justifie une discussion spéciale qui sera également faite au chapitre suivant.

Notons enfin que les deux bandes en question ont déjà été signalées par Chalimova et Mendakov (3). Ces auteurs l'attribuent à des atomes d'argent excédentaires dans le réseau d'AgI.

CHAPITRE VI

Spectres d'absorption de couches déposées sur support chaud.

Résultats de mesures. — *a)* **Introduction.** — Au cours des chapitres II et III, nous avons exposé les résultats de nos recherches sur des couches déposées sur des supports en verre à la température ambiante. Dans les chapitres IV et V, nous avons étudié des couches obtenues par la même méthode, mais soumises à des traitements thermiques postérieurs à leur préparation.

Dans ce chapitre et le suivant, nous nous occuperons de couches déposées sur des supports en verre portés au préalable à des températures bien déterminées : 80° C, 120° C, 180° C. Les deux premières ont été choisies proches de la température de cristallisation de γ-AgI (1), la

dernière devait permettre de mettre en évidence la variété β-AgI, dont l'existence semble avoir été confirmée par la diffraction des électrons sur des couches déposées sur collodion et recuites (p. 1713). Nous avons voulu déterminer, en même temps, *si la température du support pouvait jouer un rôle décisif dans la formation des couches minces*, c'est-à-dire si les spectres d'absorption et de photoluminescence observés dépendaient de cette température.

b) **Spectres d'absorption à 77° K.** — *Couches déposées sur support chauffé à 80° C.* — Le spectre d'absorption est constitué de deux raies larges très intenses de longueurs d'onde $\lambda_1 = 4\,210$ Å, $\lambda_2 = 4\,153$ Å, précédant une bande continue de faible intensité, qui s'étend de $\lambda \sim 4\,050$ Å à l'ultra-violet. Il s'agit sans aucun doute des maxima des bandes B_1 et B_2 étudiés aux chapitres II à IV. On n'observe aucune structure en dehors de ces maxima.

Couches déposées sur support chauffé à 120° C. — Le spectre est constitué d'un doublet dont les composantes sont situées aux longueurs d'onde $\lambda_1 = 4\,268$ Å et $\lambda_2 = 4\,255$ Å. Bien que cette dernière raie n'ait pas la même longueur d'onde que dans les couches non recuites, nous pensons que ce doublet est identique à celui que nous avons décrit au chapitre II.

Couches déposées sur support chauffé à 180° C. — Avec des couches épaisses ($\sim 2\ \mu$), on n'observe qu'une bande continue débutant à la longueur d'onde $\lambda = 4\,374 \pm 2$ Å. Des couches plus minces d'épaisseur $< 1\ \mu$ permettent d'observer une raie large correspondant au début de la bande continue, située à $\lambda = 4\,363 \pm 1$ Å. La bande continue est très faible dans ces couches. Son coefficient d'absorption augmente cependant progressivement dans le sens des longueurs d'onde décroissantes (fig. 15).

c) **Spectres d'absorption à 4° K** (fig. 16). — *Couches déposées sur support chauffé à 80° C.* — On n'observe que les maxima des bandes B_1 et B_2 : $\lambda = 4\,153$ Å et $\lambda = 4\,210$ Å, ainsi que la bande continue ultra-violette.

Couches déposées sur support chauffé à 120° C. — Le doublet $\lambda = 4\,255$ Å, $\lambda = 4\,268$ Å est très intense. On distingue encore le maximum de la première bande d'absorption B_1 près de $\lambda = 4\,210$ Å, ce qui n'était pas le cas à 77° K. Une deuxième bande s'étend de $\lambda = 4\,188$ Å à $\lambda = 4\,153$ Å, longueur d'onde pour laquelle son coefficient d'absorption est maximum. Cette bande ne révèle pas de structure comme dans le cas des couches non recuites. Elle est suivie d'une bande d'absorption plus faible couvrant le domaine des longueurs d'onde plus courtes. Ces résultats ont été obtenus avec des couches dont les épaisseurs étaient de l'ordre du micron.

Couches déposées sur support chauffé à 180° C. — Le spectre d'absorption est constitué d'une bande continue unique, qui débute à la longueur d'onde $\lambda = 4\,363 \pm 2$ Å et qui absorbe toutes les radiations visibles de plus courtes longueurs d'onde.

Discussion et interprétation des résultats. — Nous ne discuterons que des résultats obtenus à 4° K. Il est remarquable que les couches déposées sur support chauffé à 80° C ne montrent que les maxima des bandes B_1 et B_2. La série hydrogénoïde de raies n'est plus observée en entier. Seule subsiste la limite de série. En ce qui concerne la bande B_1, l'absence du doublet est surprenante. On voit donc que les *spectres d'absorption dépendent fortement de la température du support sur lequel ont été faits les dépôts.*

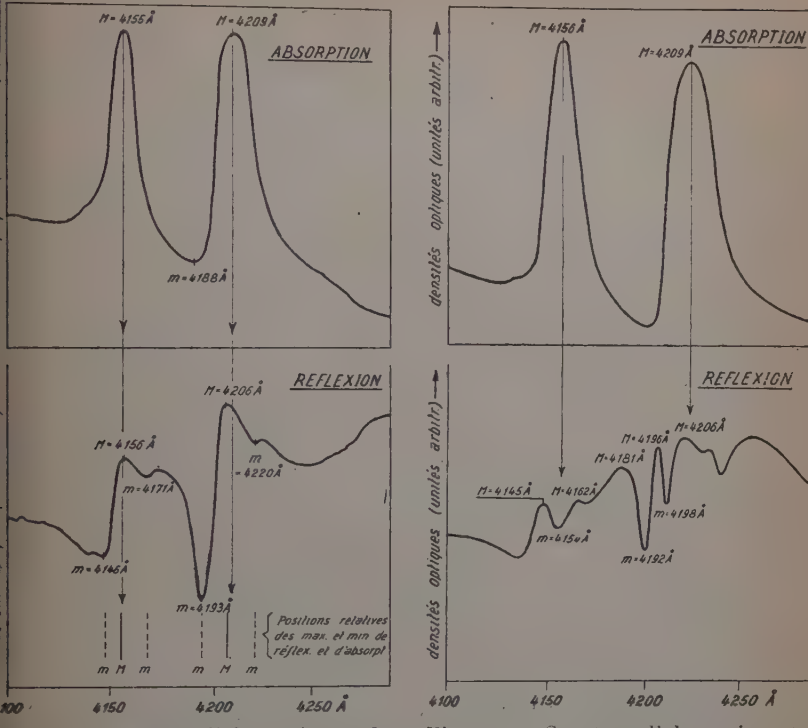
Lorsque les couches ont été déposées sur des supports chauffés à 120° C, le maximum de B_1 a pratiquement disparu ; on le distingue à peine.

Il paraît certain que la disparition du maximum de la bande B_1 soit liée à l'augmentation de l'intensité du doublet de cette bande. On peut se demander si ce maximum est dû à des atomes d'argent excédentaires dans le réseau de γ-AgI. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons préparé deux couches dans des conditions expérimentales rigoureusement identiques. L'une d'elles a ensuite été recuite à 80° C pendant une heure dans le vide, l'autre pendant un temps égal et à la même température en présence de vapeur d'iode.

Les deux spectres d'absorption observés à 77° K immédiatement après ces manipulations étaient identiques (fig. 19 et 20) Il est donc très improbable que la bande B_1 soit due à des excès d'argent. Cette expérience exclut également la possibilité d'invoquer des excès d'iode. L'interprétation des faits observés présente des difficultés. Seule la suggestion selon laquelle les origines de la bande B_1 et du doublet pourraient être en rapport avec l'état du cristal n'est pas en contradiction avec les faits.

Les spectres de réflexion n'étaient par contre pas semblables (fig. 19 et 20). Le fait que le spectre de réflexion après ioduration soit très différent du spectre de réflexion de la lame non iodurée indique que la surface des lames a été modifiée par ioduration. Ces modifications ne sont pas visibles dans les spectres d'absorption ; ceci pourrait être dû à une trop grande épaisseur des lames ; des petites modifications dues à l'influence de l'état de la surface cristalline peuvent parfaitement être masquées par l'absorption globale du cristal.

Lorsque la température du support est de 180° C, le spectre d'absorption précédemment décrit est remplacé par une bande d'absorption continue débutant à $\lambda = 4\,363$ Å. Cette bande est différente de celle que nous avons observée et attribuée à α-AgI. Dans l'ordre des transformations polymorphiques, on passe successivement de γ-AgI hexago-



g. 19. — Spectres d'absorption et de réflexion de γ-AgI à 77° K (couches recuites dans le vide).

Fig. 20. — Spectres d'absorption et de réflexion de γ-AgI à 77° K (couches recuites dans la vapeur d'iode).

nal à β-AgI, puis α-AgI, cubiques tous deux. Les spectres de γ-AgI et α-AgI ont été déterminés précédemment. La température du support étant d'autre part très voisine du domaine d'existence de la variété β-AgI (137° C-146° C), nous admettrons que la retransformation partielle d'une structure de haute température en une variété stable à plus basse température s'effectue tant que la température d'équilibre n'est pas atteinte.

Il est donc probable que ces couches, bien qu'obtenues à 180° C, contiennent de fortes proportions de β-AgI. Nous attribuons pour ces raisons ce spectre continu à β-AgI, type blende.

A l'appui de cette interprétation, on peut remarquer que les déplacements du bord de cette bande avec la température obéissent à la loi suivante : la longueur d'onde du bord augmente lorsque la température de l'échantillon augmente Les variations thermiques du bord de α-AgI obéissent au processus contraire comme on l'a vu. La confusion n'est donc pas possible.

CHAPITRE VII

Photoluminescence de couches déposées sur support chaud.

Résultats de mesure. — **Spectres observés à 77° K.** — *Couches déposées sur support chauffé à 80° C.* — La luminescence de ces couches couvre l'ensemble du spectre visible. On observe aux grandes longueurs d'onde deux bandes d'intensités équivalentes situées à $\lambda \sim 6400$ Å et $\lambda \sim 5300$ Å. Leurs demi-largeurs sont de l'ordre de $\Delta\lambda \sim 300$ Å. La bande principale bleue est localisée vers $\lambda \sim 4500$ Å. Son intensité est plus grande que celle des bandes précédentes. A l'intérieur du domaine spectral couvert par la bande bleue, on distingue un maximum secondaire, de longueur d'onde $\lambda \sim 4375$ Å.

Aux courtes longueurs d'onde, on observe encore deux raies violettes $\lambda = 4286$ Å et $\lambda = 4274$ Å ; la seconde est plus intense.

Couches déposées sur support chauffé à 120° C. — Le maximum secondaire $\lambda = 4375$ Å n'est plus observé. Les autres bandes subsistent toutes à des longueurs d'onde identiques.

Ce spectre diffère encore du précédent par l'accroissement considérable de la luminescence aux grandes longueurs d'onde. On observe une bande $\lambda \sim 6400$ Å, intense, suivie d'une bande moins intense $\lambda \sim 5300$ Å. Du côté des courtes longueurs d'onde, on retrouve la bande bleue située vers $\lambda \sim 4530$ Å ainsi que les raies violettes $\lambda = 4286$ Å et $\lambda = 4274$ Å.

Couches déposées sur support chauffé à 180° C. — La luminescence de ces couches est très différente de celles qui viennent d'être décrites. On note des bandes aux longueurs d'onde suivantes :

$$\lambda \sim 6400 \text{ Å}, \quad \lambda = 4760 \text{ Å}, \quad \lambda = 4540 \text{ Å}, \quad \lambda = 4360 \text{ Å}.$$

Cette dernière est très intense.

b) **Spectres observés à 4° K** (fig. 17). — *Couches déposées sur support chauffé à 80° C.* — La luminescence est essentiellement bleu-violet, bien qu'il existe aux grandes longueurs d'onde, deux bandes très faibles $\lambda \sim 6400$ Å et $\lambda \sim 5240$ Å. L'émission principale est constituée de la bande bleue caractéristique $\lambda \sim 4500$ Å très large et de deux raies violettes $\lambda = 4286$ Å et $\lambda = 4219$ Å, $\Delta\lambda \sim 10$ Å, toute deux très intenses.

Couches déposées sur support chauffé à 120° C. — Des différences essentielles s'introduisent par rapport au spectre précédent. La bande rouge $\lambda \sim 6400$ Å subsiste avec une intensité moyenne. La bande verte

$\lambda \sim 5\,240$ Å devient notablement plus intense. La bande principale bleue garde son allure de palier, dont la limite aux courtes longueurs d'onde coïncide avec une raie large, intense, $\lambda = 4\,286$ Å. A l'intérieur de la bande bleue, on observe une structure de raies équidistantes de demi-largeurs de l'ordre de $\Delta\lambda \sim 4$ Å, dont les longueurs d'onde sont les suivantes : $\lambda = 4\,624$ Å, $\lambda = 4\,596$ Å, $\lambda = 4\,569$ Å, $\lambda = 4\,541$ Å, $\lambda = 4\,513$ Å, $\lambda = 4\,487$ Å (voir chap. VIII). On observe enfin deux raies à $\lambda = 4\,250$ Å et $\lambda = 4\,219$ Å.

Couches déposées sur support chauffé à 180° C. — Le spectre d'émission fourni par ces couches est encore différent des spectres précédents.

Une large bande, assez intense, est observée vers $\lambda \sim 5\,680$ Å.

La bande principale bleue de longueur d'onde $\lambda \sim 4\,650$ Å s'étend sur un intervalle allant de $\lambda \sim 5\,000$ Å à $\lambda = 4\,337$ Å. L'intensité de cette bande est minimum pour la longueur d'onde $\lambda \sim 5\,000$ Å, après quoi elle augmente progressivement pour devenir maximum à $\lambda = 4\,347$ Å. Près du bord violet de cette bande, on observe un ensemble de cinq raies qui convergent vers les courtes longueurs d'onde et dont les longueurs d'onde sont : $\lambda_1 = 4\,401$ Å, $\lambda_2 = 4\,380$ Å, $\lambda_3 = 4\,362$ Å, $\lambda_4 = 4\,352$ Å, $\lambda_5 = 4\,337$ Å. Les demi-largeurs de ces raies diminuent avec leur longueur d'onde. La dernière raie $\lambda = 4\,337$ Å est de faible intensité.

Discussion et interprétation des résultats. — *a*) **Spectres observés à 77° K.** — A cette température, les spectres de couches déposées sur support chauffé à 80° C sont constitués de six raies et bandes se répartissant sur l'ensemble du spectre visible.

L'une de ces raies, de longueur d'onde $\lambda = 4\,375$ Å n'a jamais été observée auparavant (couches non recuites et recuites). Les bandes $\lambda = 5\,300$ Å et $\lambda = 6\,400$ Å sont faibles. Lorsque les couches sont déposées sur support chauffé à 120° C, ces bandes augmentent considérablement d'intensité alors que la bande $\lambda = 4\,375$ Å n'apparaît plus.

Lorsque les couches sont obtenues par un traitement thermique à 180° C, le spectre de photoluminescence est très différent. Il est constitué (fig. 18) d'un ensemble de cinq raies et bandes convergentes. Il n'est comparable à aucun des spectres observés dans α-AgI ou γ-AgI. Nous l'attribuons à β-AgI, compte tenu des résultats que nous avons obtenus dans l'étude des spectres d'absorption des mêmes couches.

Toutes les couches donnent la luminescence rouge $\lambda = 6\,400$ Å. Ceci indique que cette bande n'appartient ni à α-AgI (inexistant dans les couches traitées à 80° C), ni à γ-AgI puisque nous l'observons dans les couches traitées à 180° C. Cette bande n'appartient pas non plus à β-AgI, car nous l'avons également observée avec des couches constituées uniquement de α-AgI (chap. précédent). Il semble donc que cette bande soit la conséquence de l'existence, dans les couches, d'*impuretés ou de traces d'argent excédentaires.*

En ce qui concerne la bande $\lambda = 5\,240$ Å, elle n'est plus observée dans les couches obtenues à 180° C. Il est donc certain que cette bande n'appartient pas à α-AgI. Comme d'autre part, nous avons établi qu'elle n'appartient pas à γ-AgI, il ne reste que la possibilité β-AgI.

b) **Spectres observés à 4° K.** — L'étude des couches à 4° K confirme nos interprétations précédentes. A cette température sont favorisées les émissions de plus courtes longueurs d'onde. Une confirmation décisive de notre interprétation des spectres de γ-AgI (voir couches non recuites) est fournie par les spectres de luminescence des couches déposées sur support chauffé à 120° C. La structure des couches recuites à cette température est hexagonale. Or, les spectres obtenus avec ces couches sont constitués des mêmes raies et bandes que celles que nous avons observées avec des couches non traitées. La série hydrogénoïde de photoluminescence est donc bien un spectre appartenant à γ-AgI. La seule différence réside dans l'observation des deux bandes supplémentaires de longueurs d'onde $\lambda \sim 5\,240$ Å et $\lambda \sim 6\,400$ Å.

On observe un spectre très différent avec des couches obtenues à 180° C. Ce spectre est constitué d'un ensemble de sept raies et bandes qui, bien que convergentes, ne peuvent pas être groupées dans une formule hydrogénoïde dans l'approximation de Mott. Toutes les caractéristiques classiques *des bandes d'exciton* se retrouvent pourtant dans cette série : convergence, position par rapport au spectre d'absorption, diminution des demi-largeurs avec la longueur d'onde, apparition aux basses températures. Dans le cas de β-AgI, on pourrait expliquer l'échec de l'approximation de Mott par *l'action perturbatrice sur le réseau de* β-AgI *de l'une ou l'autre des variétés coexistantes*, α- *ou* γ-AgI. Un autre fait surprenant est le manque de similitude entre les spectres de photoluminescence à 77° K et 4° K. Nous n'avons pas trouvé d'explication à cela. On peut admettre que les raies et bandes de photoluminescence se déplacent avec la température. A défaut de contrôle du comportement des bandes lors d'un passage continu de 77° K à 4° K, nous ne pouvons pas faire la correspondance entre les spectres obtenus à ces deux températures.

Il ne nous a pas été possible de définir l'origine de la bande $\lambda = 5\,240$ Å signalée d'ailleurs aussi par Chalimova et Mendakov (3).

CHAPITRE VIII

Conclusions.

Dans ce qui précède, nous avons étudié et mis en évidence les phénomènes suivants :

1) *Le spectre d'absorption de* γ-AgI est un spectre hydrogénoïde de raies discrètes que nous avons attribué à l'exciton. Ces raies ne sont

observées qu'à 20° K et 4° K ; elles disparaissent après recuit. Leurs nombres d'onde peuvent être groupés, dans l'approximation de Mott, dans la formule suivante :

$$\nu_k = 24\,010 - \frac{1\,790}{k^2}\,(\text{cm}^{-1}) \qquad k = 3, 4, 5, \ldots \infty.$$

Les écarts entre les valeurs calculées et observées sont explicables par la variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence, variation dont la formule de Mott ne tient pas compte.

Dans le spectre de γ-AgI, nous avons encore observé une bande d'absorption large, dont la forme et l'intensité dépendent du traitement thermique subi par les couches minces. Sous l'effet d'un abaissement de température, le comportement de cette bande est différent de celui de la série d'exciton, en particulier sa demi-largeur augmente lorsque la température diminue.

L'analyse du comportement de cette bande pendant les recuits, nous a conduit à suggérer qu'elle résulte de l'*action perturbatrice d'un réseau cubique sur le réseau hexagonal*. Notre interprétation est contraire à l'opinion formulée par d'autres chercheurs qui pensent qu'elle pourrait provenir d'agrégats d'atomes d'argent excédentaires dans γ-AgI.

2) *Le spectre de photoluminescence* de γ-AgI excité en lumière de Wood, est un spectre hydrogénoïde de bandes que nous avons attribué à l'exciton. Les nombres d'onde à 4° K, des maxima de ces bandes peuvent être groupés dans l'approximation de Mott, dans la formule :

$$\nu_k = 23\,702 - \frac{1\,480}{k^2}\,(\text{cm}^{-1}) \qquad k = 1, 2, 3, \ldots \infty.$$

Nous avons interprété ces niveaux comme provenant de la *recombinaison totale de trous et d'électrons dans la bande de valence* (annihilation de l'exciton). Dans notre interprétation, les transitions radiatives s'établissent entre des *niveaux d'excitons polarisés* et un niveau fondamental situé dans la bande de valence.

Nos expériences semblent montrer que les transitions de nombre quantique $k = 1$ sont permises en photoluminescence ; elles n'obéiraient donc pas à la règle de sélection qui interdit ces transitions dans les processus d'absorption.

Ces bandes ont des caractéristiques propres que l'on trouve dans les spectres de luminescence des variétés α-AgI et β-AgI. Elles sont d'autant plus intenses, et par conséquent mieux observables, que la température de l'échantillon est plus basse ; la température de l'azote liquide est requise pour l'observation des bandes les plus intenses. Les intensités et demi-largeurs de ces bandes diminuent avec leur longueur d'onde.

Les bandes étroites de plus courtes longueurs d'onde, donc à grands nombres quantiques, ne sont mises en évidence que par l'utilisation de couches cristallines très minces. Avec des couches épaisses, ces raies ne

sont pas observées par suite de la *réabsorption par le réseau de l'énergie lumineuse émise, comme nous le proposons.*

Ces expériences montrent qu'il faut reconsidérer les résultats de photoluminescence cristalline obtenus avec des couches épaisses ou des monocristaux d'autres substances et leur interprétation subséquente.

3) *Le spectre d'absorption de la variété cubique* α-AgI est constitué d'une bande continue unique qui débute à des longueurs d'onde plus grandes que dans le cas de γ-AgI. Les raies du spectre de γ-AgI se déplacent vers les grandes longueurs d'onde, lorsque les couches sont recuites en vue de l'obtention de la phase α : ces longueurs d'onde sont d'autant plus grandes que la température de recuit est plus élevée. Les intensités de ces raies diminuent corrélativement. On déduit de ces expériences que *la constante diélectrique des couches recuites est plus élevée que celles des couches non recuites.*

La limite aux grandes longueurs d'onde de la bande continue de α-AgI devient plus nette si la couche est trempée brusquement après le recuit.

4) *Le spectre de photoluminescence de* α-AgI est un spectre hydrogénoïde dans les termes spectraux peuvent être représentés à 20° K par la formule hydrogénoïde :

$$\nu_k = 20\,284 - \frac{2\,430}{k^2} \,(\text{cm}^{-1}) \qquad k = 1,\, 2,\, 3,\, \ldots\, \infty.$$

La discussion des résultats obtenus avec des couches recuites à différentes températures, nous a permis de classer les nombreuses bandes observées dans l'iodure d'argent.

5) En étudiant l'influence de la température du support sur les spectres d'absorption de couches déposées directement sur support chauffé et en comparant les spectres observés avec ceux que nous avons attribués respectivement à γ-AgI et α-AgI, nous avons pu conclure à l'existence probable d'un *spectre d'absorption propre à* β-AgI.

Ce spectre est constitué d'une bande continue dont la limite est comprise entre celles qui correspondent à γ-AgI en couches épaisses et à α-AgI.

6) *Le spectre de photoluminescence de* β-AgI est constitué d'une série de raies convergentes, sans qu'il soit possible de grouper ces raies dans une formule hydrogénoïde. Un certain nombre de caractéristiques particulières à cette série nous ont conduit à l'attribuer néanmoins à l'exciton.

7) Nous suggérons que les bandes de luminescence observées à $\lambda \sim 6\,400$ Å et $\lambda = 4\,375$ Å pourraient être dues à des impuretés ou à des excès d'argent. Nous n'avons pas pu fournir d'explication sur l'origine de la bande $\lambda \sim 5\,240$ Å observée dans des couches déposées sur support chauffé.

QUATRIÈME PARTIE

ÉTUDE DE L'IODURE DE PLOMB

CHAPITRE PREMIER

Introduction.

Propriétés cristallographiques. — L'iodure de plomb est en principe un composé hétéropolaire. La stabilité de son édifice cristallin résulte de la liaison par forces électrostatiques d'ions Pb^{++} et I^{-}.

L'iodure de plomb II cristallise dans le système hexagonal. Il est isomorphe de CdI^2 et GeI^2. Les atomes de plomb occupent les sommets de la maille hexagonale. Les atomes d'iode y ont les coordonnées $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, u \sim \frac{1}{4}$.

Les paramètres de la maille sont :

$$a = 4{,}59 \text{ Å}$$
$$c = 6{,}86 \text{ Å}.$$

La conductivité de l'iodure de plomb obéit à une loi exponentielle en fonction de la température. Tubandt (38) a cru démontrer d'une façon définitive que cette conductibilité était totalement ionique. *Nos expériences montrent qu'il existe, aux très basses températures, des états liés de l'électron de valence.* Il est permis d'admettre qu'il existe une température supérieure pour laquelle il y a transfert direct d'électrons de la bande de valence à la bande de conduction par absorption de lumière et activation thermique simultanée.

Lehfeldt (19) a mesuré d'autre part les nombres de transport et a trouvé que les deux espèces d'ions étaient mobiles aux hautes températures :

255° C....	$n_+ = 0{,}61$	$n_- = 0{,}39$
290° C....	$n_+ = 0{,}33$	$n_- = 0{,}67$.

Les nombres de transport sont par conséquent égaux au voisinage de 268°.

Propriétés optiques. — *a*) **Spectres d'absorption.** — Les seules mesures de spectre d'absorption que nous connaissions sont celles de Hilsch, Pohl (14) et Fesefeldt (7). La courbe de Fesefeldt ne montre aucune structure du côté des grandes longueurs d'onde de la bande continue. Les résultats que nous avons obtenus ne confirment pas les résultats des

auteurs précédents. Nous pensons que les spectres de Fesefeldt correspondent à des couches imparfaites du point de vue de l'homogénéité des dépôts, en tout cas différentes des nôtres.

Certains de nos propres résultats ont été confirmés récemment par Gross et Kapliansky (11).

b) **Spectres de photoluminescence.** — Le spectre de photoluminescence de PbI_2 a été fort peu étudié. Une étude approchée de ce spectre a été entreprise par Gobrecht et Becker (12). Ces auteurs indiquent qu'après excitation avec des radiations de longueurs d'onde $\lambda \leqslant 3\,660$ Å il apparaît dans le domaine spectral visible une bande de luminescence qui s'étend de $\lambda = 4\,750$ Å à $\lambda = 6\,500$ Å. Ces auteurs pensent avoir mis en évidence le fait que PbI_2 n'est luminescent que s'il est en contact avec H_2O. *Notre expérience nous apprend que ce sel est luminescent même sans activation par l'eau.* La luminescence est cependant très fortement activée par la présence d'eau, et en même temps la *substance devient photosensible*. Ce fait n'avait pas encore été signalé.

Tout récemment, Feofilov et Arkhanguelskaïa (6) ont publié un spectre de luminescence de PbI_2 qualitativement conforme à celui que nous avons observé à la même température (77° K). Nous verrons que nos résultats ne diffèrent que par les valeurs des longueurs d'onde. De plus, nos mesures ont été étendues aux très basses températures (4° K à 20° K).

CHAPITRE II

Spectres d'absorption et de réflexion de monocristaux de PbI_2.

Phénomènes observés par transmission (fig. 21 et 27). — *a*) **Longueur d'onde du bord.** — Des lamelles monocristallines, d'épaisseurs de l'ordre de 3 μ, ne révèlent à l'observation spectroscopique qu'une bande d'absorption continue unique, très intense, sans structure apparente ; cette bande débute dans le bleu-vert et s'étend au-delà du violet visible.

La limite de cette bande aux grandes longueurs d'onde est assez nettement définie aux basses températures. Cependant, à mesure que la température s'élève, le bord devient moins net et se déplace vers les grandes longueurs d'onde.

Il n'est pas possible, même par des mesures quantitatives de coefficients d'absorption, d'attribuer une longueur d'onde précise à un début de palier. Il faudrait définir au préalable ce que l'on entend par limite d'une bande. Dans l'état actuel de la spectroscopie de l'état solide, aucune terminologie concrète n'a encore été proposée. Peut-être fau-

dra-t-il tenir compte des résultats de photoconductivité comparés à ceux de la spectroscopie.

Les mesures basées sur les courbes densitométriques ne sont donc qu'approximatives ; elles peuvent d'ailleurs varier selon le temps de pose utilisé pour l'enregistrement photographique des spectres.

Nous avons toutefois déterminé les valeurs approchées des limites de la bande continue par la méthode de pointage sur clichés (p. 1696). Les longueurs d'onde ainsi trouvées sont les moyennes de plusieurs déterminations faites sur des clichés posés différemment. Le tableau suivant récapitule les moyennes ainsi trouvées pour des températures différentes :

T °K	293	249	194	77	20	4
λ (Å)	5 145	5 051	5 022	4 983	4 967	(4 966)
ν (cm⁻¹)	19 436	19 798	19 912	20 068	20 132	(20 137)

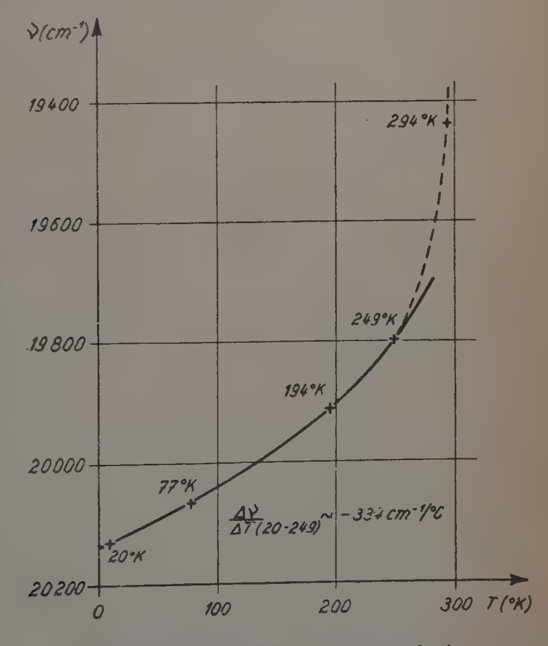


Fig. 21. — Déplacement avec la température du bord de l'absorption continue de PbI_2 (monocristal ⊥ à l'axe).

Les valeurs entre parenthèses sont obtenues par extrapolation graphique de la courbe représentée sur la figure 21. Celles qui ont été indiquées pour la température ordinaire (293° K) fournissent uniquement un ordre de grandeur, l'erreur pouvant être de l'ordre de $\Delta\lambda = \pm 10$ Å.

b) **Déplacement du bord avec la température.** — De l'examen de la courbe (fig. 21), il résulte que le déplacement avec la température du bord de la bande continue est de :

$$\frac{\Delta\nu}{\Delta T} = -754 \text{ cm}^{-1}/^{\circ}\text{C entre } 4^{\circ}\text{K et } 293^{\circ}\text{K}.$$

Ceci est une valeur considérable qui provient surtout des déplacements enregistrés entre 194° K et 293° K.

En effet, entre 4° K et 194° K, soit pour 190° C, on a :

$$\frac{\Delta\nu}{\Delta T_{(4\text{-}194)}} = -225 \text{ cm}^{-1}/^{\circ}\text{C}$$

alors qu'entre 194° K et 293° K, soit pour $\Delta T = 100^{\circ}$ C, on a :

$$\frac{\Delta\nu}{\Delta T_{(194\text{-}293)}} = -483 \text{ cm}^{-1}/^{\circ}\text{C}.$$

La partie pointillée de cette courbe pourrait fort bien ne pas obéir à la même loi de variation que la partie en trait plein, qui correspond aux basses températures. Dans ce cas, le déplacement du bord avec la température pourrait être la conséquence de deux espèces de phénomènes dont le réseau cristallin serait le siège. Cela pourrait signifier aussi qu'il existe, pour une température supérieure à 300° K, un changement brutal des propriétés de la substance (cf. p. 1727).

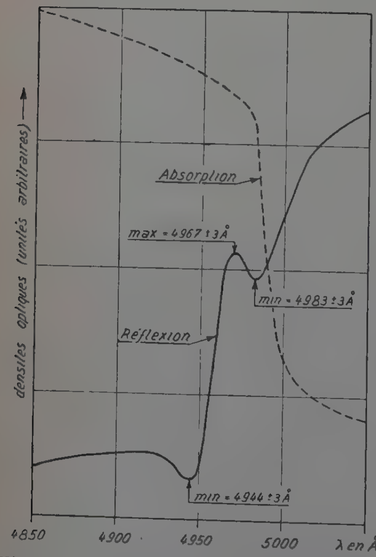


Fig. 23. — Spectres d'absorption et de réflexion de PbI_2 à 77° K (monocristal ⊥ à l'axe).

Phénomènes observés par réflexion (fig. 23). — L'observation spectroscopique (à 77° K) de la lumière réfléchie par de tels *monocristaux* présente deux minima qui encadrent un maximum de réflexion bien prononcé. Les résultats que nous avons obtenus avec AgI entre autres, ainsi que ceux de Nikitine et Reiss, permettent de dire qu'à un maximum d'absorption correspond un maximum de réflexion, à un léger décalage près dans l'échelle des longueurs d'onde. Ces auteurs ont également montré qu'à une raie d'absorption unique correspond par réflexion un « rayon restant » et un « rayon manquant ».

L'interprétation du spectre réfléchi est rendue délicate dans notre cas, du fait de la non-correspon-

dance des longueurs d'onde des extrema de réflexion avec la raie d'absorption $\lambda = 4\,947$ Å, que nous décrirons au prochain paragraphe.

Deux hypothèses sont à envisager :

1) Les deux minima de réflexion ($\lambda = 4\,983$ Å et $\lambda = 4\,944$ Å) sont la conséquence de *l'existence effective*, à l'intérieur de la bande continue, de deux maxima d'absorption, le maximum de réflexion (non indiqué) de plus courtes longueurs d'onde que le minimum $\lambda = 4\,944$ Å étant simplement moins intense que le maximum à $\lambda = 4\,967$ Å. Dans ce cas, les déplacements des maxima de réflexion par rapport aux maxima d'absorption peuvent provenir d'une différence de structure entre les couches minces et les monocristaux, ce qui se traduit finalement par une *différence d'indice de réfraction.*

2) Les extrema de réflexion ($\lambda = 4\,983$ Å — $\lambda = 4\,967$ Å) sont la conséquence de la *structure des débuts de bandes continues* : des expériences faites sur des couches minces de PbI_2 (fig. 25), confirmées par d'autres observations sur des couches minces d'iodures de bismuth, de germanium [1], de β-AgI, de CuI (30), montrent que les *débuts des bandes d'absorption fondamentale possèdent toujours un maximum très prononcé*. Brattain et Briggs (2) ont même montré que la dispersion anormale au voisinage de la bande continue du germanium est qualitativement conforme à celle que l'on observe avec des raies discrètes.

Dans ce cas, le minimum de réflexion $\lambda = 4\,944$ Å et le maximum correspondant seraient déplacés par rapport à leurs positions théoriques (voir le cas de AgI, p. 1704) par suite de l'intervention des phénomènes de dispersion localisés au début de la bande.

Les deux hypothèses sont également valables. Les spectres d'absorption de PbI_2 *dépendent effectivement du mode de préparation* des couches comme nous le montrerons dans la suite.

Quoi qu'il en soit, l'observation du spectre réfléchi par des lames monocristallines montre que la bande d'absorption fondamentale est à structure complexe, structure qui ne peut être mise en évidence que par l'étude de couches très minces.

CHAPITRE III

Spectres d'absorption de couches sublimées.

Spectres d'absorption à 294° K et 249° K. — Le spectre d'absorption est constitué, *à 294° K*, dans le sens des longueurs d'onde décroissantes, d'une bande large (1re bande), peu nette, de longueur d'onde approchée $\lambda \sim 5\,050$ Å et d'une bande continue, qui s'étend au-delà de

[1] G. Perny. Résultats non publiés.

l'ultra-violet visible. Ces bandes sont séparées par un minimum d'absorption situé à la longueur d'onde approximative $\lambda \sim 5\,000$ Å.

A 249° K, le maximum de la première bande peut être déterminé avec plus de précision grâce à l'affinement qu'elle éprouve par suite de l'abaissement de température. La longueur d'onde correspondant à cette température est $\lambda = 5\,020 \pm 5$ Å. Le minimum d'absorption qui lui succède ainsi que le fond continu sont plus faibles qu'à 249° K.

Lorsque les couches cristallines sont trop minces, la bande large précédente n'est pas observée.

Spectre d'absorption à 194° K. — Quand on abaisse la température de la couche mince à 194° K, la première bande subit un nouvel affinement accompagné d'un *accroissement considérable de son coefficient d'absorption minimum*. Le maximum de cette bande est localisé à $\lambda = 4\,978 \pm 3$ Å. Le minimum d'absorption qui succède à cette bande est plus marqué qu'à 249° K, sans être nul. *Le phénomène de l'accroissement de l'absorption de cette bande par abaissement de température a été vérifié spécialement sur des couches très minces ne montrant aucune bande à la température ordinaire.* D'autres couches, encore plus minces, ne montrent la première bande d'absorption qu'à 77° K.

Ceci est un résultat important, car il indique que seules des études spectrographiques faites aux très basses températures permettent de conclure à l'existence de transitions discrètes dans les cristaux.

Spectre d'absorption à 77° K (fig. 25). — Quand on abaisse la température à 77° K, la première bande se déplace encore vers les courtes longueurs d'onde. Le coefficient d'absorption maximum pour $\lambda = 4\,947 \pm 3$ Å est encore plus important que précédemment. On observe une nouvelle diminution de la demi-largeur, le minimum d'absorption devient très faible, tandis que le début de la bande continue est considérablement déplacé vers les courtes longueurs d'onde.

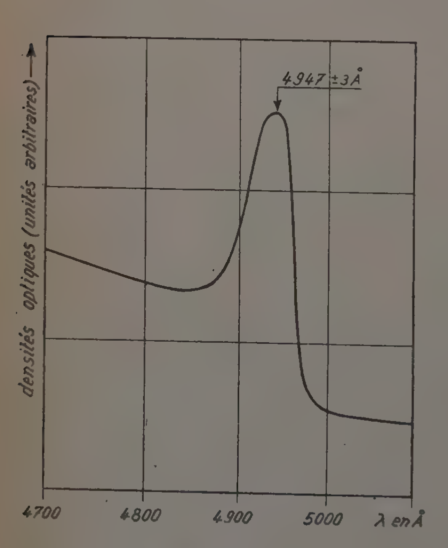


Fig. 25. — Courbe densitométrique de PbI_2 à 77° K (couche sublimée).

Spectre d'absorption à 20° K et 4° K (fig. 22). — Des phénomènes nouveaux apparaissent à ces températures. La première bande n'a pas éprouvé de déplacement thermique mesurable et sa position est toujours $\lambda_1 = 4\,947$ Å. Par contre, la partie correspondant aux grandes longueurs d'onde de la bande continue est résolue en un ensemble de quatre raies d'absorption étroites, la raie de plus courte longueur d'onde étant très faiblement marquée. Les longueurs d'onde de ces raies sont les suivantes : $\lambda_2 = 4\,896$ Å, $\lambda_3 = 4\,858$ Å, $\lambda_4 = 4\,845$ Å, $\lambda_5 = 4\,830$ Å.

Les intervalles qui séparent ces raies diminuent avec la longueur d'onde, de sorte que cette série de raies possède un caractère de convergence marqué vers le début de la bande d'absorption continue. Les différents caractères de cette série nous permettent, comme dans le cas de γ-AgI, de les attribuer à la *formation de l'exciton*.

Nous avons tenté de grouper les nombres d'onde de ces raies dans une formule hydrogénoïde, compte tenu de la première : $\lambda_1 = 4\,947$ Å. En attribuant à la raie λ_1 le nombre quantique $k = 1$ on n'obtient aucun accord avec l'expérience. En admettant qu'à λ_1 et λ_2 correspondent respectivement les nombres quantiques $k = 2$ et $k = 3$, on trouve une série théorique plus convergente que la série expérimentale.

Un bon accord avec l'expérience est obtenu en attribuant à la raie λ_2 le nombre quantique $k = 2$ et ainsi de suite. La formule hydrogénoïde écrite dans l'approximation de Mott est alors la suivante :

$$\nu_k = 20\,711 - \frac{1\,144}{k^2}\ (\mathrm{cm}^{-1}) \qquad k = 2,\ 3,\ 4,\ \ldots\ \infty.$$

Le tableau suivant donne la correspondance entre les valeurs observées et calculées :

k	$\lambda_{obs.}$	$\nu_{obs.}$	$\lambda_{calc.}$	$\nu_{calc.}$	$\Delta\nu = \nu_{calc.} - \nu_{obs.}$
—	4 947	20 214	—	—	—
2	4 896	20 425	4 896	20 425	0
3	4 858	20 585	4 856	20 593	+ 8
4	4 845	20 640	4 845	20 640	0
∞	4 830	20 705	4 828	20 311	+ 6

Nous n'avons pas pu reproduire intégralement cette série. Avec un autre échantillon, nous avons observé une raie supplémentaire de longueur d'onde $\lambda = 4\,917 \pm 2$ Å. La position de cette raie est incompatible avec la série hydrogénoïde précédente.

Remarques. — *a*) L'étude précédente confirme que l'observation de spectres hydrogénoïdes nécessite l'utilisation des très basses tempéra-

tures. A la température de l'azote liquide, l'existence d'une raie discrète unique au début de la bande continue est cependant toujours mise en évidence.

b) On remarquera, d'autre part, que les déplacements des raies, en fonction de la température, sont surtout importants pour des températures supérieures à 77° K. Entre 77° K et 4° K, nous n'avons pas pu mesurer de déplacements.

c) Il faut noter la régression considérable du fond continu d'une couche cristalline de PbI_2, par suite d'une diminution de température. Nous y voyons volontiers l'indice d'une liaison moléculaire.

CHAPITRE IV

Spectre d'absorption de couches synthétiques.

Nous appelons « synthétiques » des couches obtenues par évaporation de plomb en présence de vapeurs d'iode.

Spectres d'absorption à 293° K et 249° K. — Les épaisseurs des couches étudiées sont de l'ordre de 0,5 μ, épaisseurs estimées d'après leur teinte en lumière réfléchie. A 293° K, on observe une bande étroite, très floue, située vers $\lambda \sim 5\,000$ Å, suivie d'une absorption continue très faible s'étendant vers les courtes longueurs d'onde. A 249° K, la bande floue précédente est nettement visible. Son maximum, situé à $\lambda = 4\,954$ Å, est séparé de la bande continue par une lacune d'absorption également bien prononcée. La demi-largeur de la bande $\lambda = 4\,954$ Å est d'environ $\Delta\lambda \sim 20$ Å.

Spectre d'absorption à 194° K. — Comme on devait en principe s'y attendre, la position spectrale de la bande étroite éprouve un déplacement vers les courtes longueurs d'onde. La configuration est la même que précédemment, c'est-à-dire que la bande $\lambda = 4\,947$ Å, très intense à cette température, est séparée de la bande continue par un minimum d'absorption quasi nul. Par rapport au spectre obtenu à 249° K, le déplacement en fonction de la température du maximum de la bande étroite est de :

$$\frac{\Delta\nu}{\Delta T_{(249\text{-}194)}} = -27 \text{ cm}^{-1}/^{\circ}\text{C}.$$

Spectre d'absorption à 77° K. — Le coefficient d'absorption au centre de la bande étroite continue de croître sous l'effet d'un abaissement de température. La longueur d'onde mesurée à cette température est $\lambda = 4\,920$ Å. La forme de cette bande est asymétrique. L'absorption

dans cette bande débute en fait déjà vers $\lambda = 4950$ Å et s'arrête vers $\lambda = 4910$ Å. La comparaison de la longueur d'onde $\lambda = 4920$ Å avec celle qui correspond à la même bande dans des couches sublimées, soit $\lambda = 4947$ Å, montre que *les spectres observés dépendent du mode de préparation des couches*. Nous n'avons pas d'explication pour ces divergences, d'autant moins que les spectres observés sont parfaitement reproductibles dans l'un et l'autre cas. Il se pourrait néanmoins que ces différences proviennent d'une *orientation au hasard des microcristaux qui composent les couches*, l'iodure de plomb étant de symétrie hexagonale. N'ayant pu obtenir de monocristaux suffisamment volumineux pour pouvoir se prêter à des études spectroscopiques nous ne pouvons pas conclure.

Spectres d'absorption à 20° K et 4° K (fig. 26). — On observe à ces deux températures un dédoublement de la raie étroite en deux composantes : $\lambda = 4942$ Å et $\lambda = 4922$ Å. Ce phénomène n'est pas complètement inattendu. En effet, l'analyse visuelle de l'enregistrement photographique de la raie $\lambda = 4947$ Å (77° K) donne l'impression que cette raie est en réalité un doublet. Néanmoins, aucune étude photométrique n'avait permis de mettre cette structure en évidence.

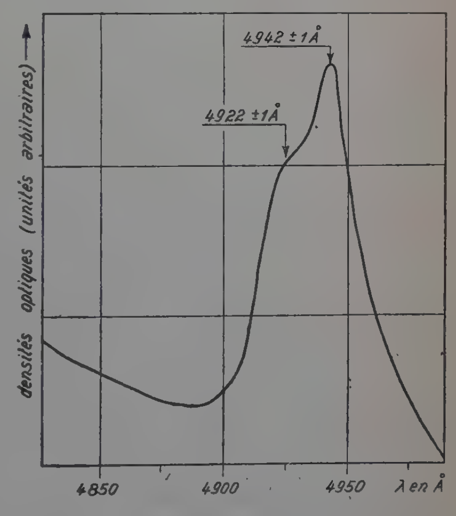


Fig. 26. — Courbe densitométrique de PbI_2 à 4° K (couche synthétique).

La série hydrogénoïde n'a pas pu être observée avec ces couches synthétiques. Ici encore deux explications sont possibles :

1) La structure des couches synthétiques est granuleuse ; dans ce cas, les spectres de l'exciton observés sur des couches sublimées apparaissent par suite de la structure compacte de ces couches, puisque l'exciton est, par définition, une propriété du réseau parfait.

2) La deuxième possibilité est basée sur des considérations inverses des précédentes. Ce sont les couches synthétiques qui sont parfaites et les couches sublimées qui le sont moins. *Les spectres hydrogénoïdes observés pourraient alors correspondre à des niveaux de surface.*

Afin de vérifier si de tels niveaux peuvent être observés en absorption, nous avons préparé des couches en faisant varier la température du support. Dans le premier cas, cette température était de 20° C, dans le second cas de 80° C. Les spectres d'absorption observés avec les deux espèces de couches étaient rigoureusement identiques, tandis que les spectres de réflexion étaient différents (la même observation avait été faite dans le cas de l'iodure d'argent, voir p. 1721). Ceci semble indiquer que les spectres *d'absorption* ne correspondent pas à des états de surface.

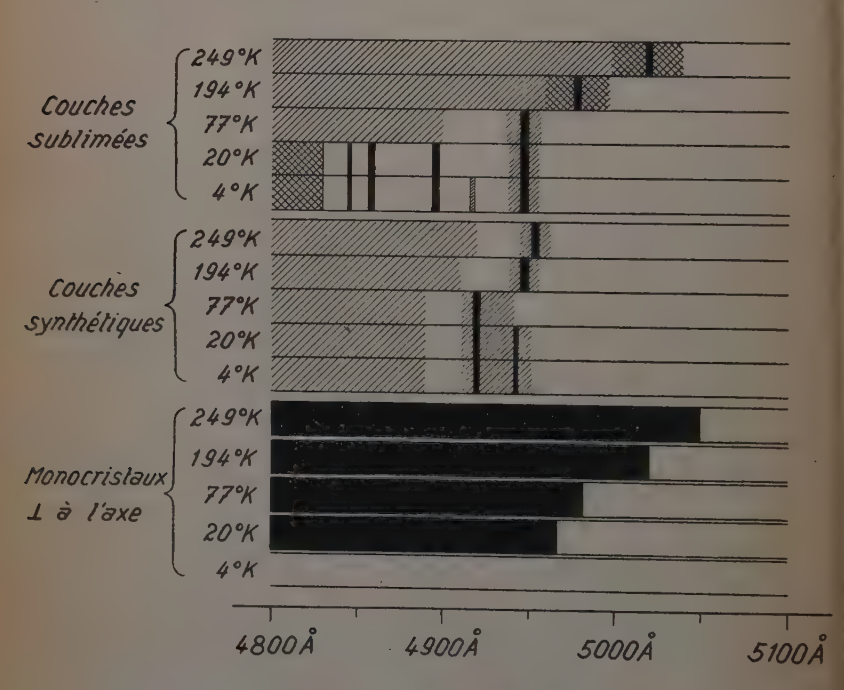


Fig. 27. — Récapitulation graphique de spectres d'absorption de PbI_2.

Remarques. — *a*) La récapitulation graphique (fig. 27) de l'ensemble des spectres observés permet de constater que les spectres d'absorption des couches minces dépendent fortement du mode de préparation de ces couches.

b) Le phénomène des raies ultimes découvert par Nikitine et Reiss a été vérifié dans le cas de PbI_2 La figure 24 montre quelques résultats que nous avons obtenus à ce propos (voir le cas de l'iodure d'argent, fig. 9).

CHAPITRE V

Spectres de photoluminescence.

Résultats de mesures (fig. 28). — La photoluminescence de l'iodure de plomb a été étudiée à 77° K et à 4° K. Nous n'avons pas observé d'émission à la température ordinaire. Nous avons utilisé des échantillons obtenus par six méthodes différentes :

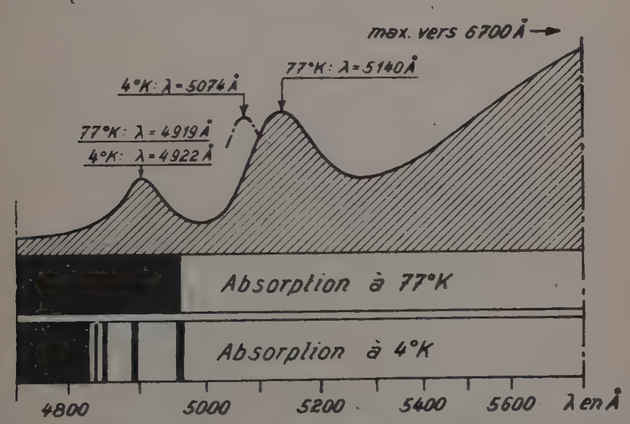


Fig. 28. — Spectres d'absorption et de photoluminescence de PbI_2 à 77° K et à 4° K.

a) couches de plomb ioduré à haute température,

b) couches synthétiques,

c) suspensions microcristallines de PbI_2 dans des films d'alcool polyvinylique,

d) couches obtenues par sublimation, à très courte distance, dans un vide de 10^{-3} mm Hg sur des supports en verre,

e) couches de PbI_2 fondu entre lamelles de verre,

f) monocristaux perpendiculaires à l'axe.

Tous les échantillons fournissent une bande de luminescence (bande rouge) située, aux deux températures d'expérience, vers $\lambda = 6\,700$ Å (fig. 28). Les couches préparées selon les méthodes *a*, *b*, *d*, *f*, donnent des spectres identiques qui ont la configuration suivante :

A 77° K : la bande rouge très intense, située vers $\lambda_1 \sim 6\,700$ Å est suivie, du côté des courtes longueurs d'onde, de deux bandes étroites $\lambda_2 = 5\,140$ Å et $\lambda_3 = 4\,919$ Å. Ces résultats sont qualitativement conformes à ceux de Féofilov et Arkhanguelskaïa (6).

A 4° K : on observe toujours la bande rouge $\lambda_1 \sim 6\,700$ Å. La bande étroite λ_2 éprouve un déplacement vers les courtes longueurs d'onde : $\lambda_2 = 5\,074$ Å. Le maximum de la bande λ_3 est déplacé vers les grandes longueurs d'onde : $\lambda_3 = 4\,922$ Å.

Tout comme dans le cas de l'iodure d'argent, l'influence de la température sur ces transitions est considérable : lorsque la température est abaissée de 77° K à 4° K, l'intensité de chacune des bandes est considérablement accrue en même temps que diminuent les largeurs de ces bandes. A titre indicatif, l'observation d'un spectre de luminescence à 77° K nécessitant des temps de pose de l'ordre de 8 heures, cette durée est réduite à 30 minutes à 4° K, dans des conditions expérimentales équivalentes.

Enfin, on observe que les intensités relatives des bandes sont variables avec la température.

L'augmentation de l'intensité de luminescence par suite d'un abaissement de température est plus importante pour les bandes de plus courtes longueurs d'onde.

Interprétation des résultats. — Nous retrouvons, dans cette étude, des caractéristiques identiques à celles que nous avons observées dans le cas des spectres de luminescence de l'iodure d'argent.

L'influence de la température sur les spectres de photoluminescence est semblable dans les deux cas. A ceci s'ajoutent les configurations spectrales identiques : diminution des demi-largeurs et des intensités des bandes avec longueur d'onde, diminution des intervalles séparant deux bandes dans le sens des longueurs d'onde décroissantes, empiètement du spectre de luminescence sur le spectre d'absorption correspondant.

On observe dans le cas de l'iodure de plomb un phénomène particulier : l'intervalle entre les bandes étroites λ_2 et λ_3 diminue lorsqu'on passe de 77° K à 4° K. Cette particularité n'a pas été observée avec l'iodure d'argent. Bien que l'on puisse invoquer l'énergie d'activation thermique, le mécanisme exact, ne semble pas, pour l'instant, pouvoir être interprété d'une manière définitive, faute de données expérimentales et théoriques plus complètes

Dans une note récente (31), nous avons signalé l'observation de bandes à des longueurs d'onde plus courtes que celles qui viennent d'être décrites. Nous avons vérifié depuis, que ces bandes proviennent effectivement d'impuretés d'argent dans le réseau de PbI_2, comme nous l'avions suggéré alors.

Le spectre en discussion n'étant constitué que de trois bandes, il est évidemment impossible d'en déduire une loi hydrogénoïde.

Cependant, il semble bien que les bandes précédemment décrites soient *en rapport avec le spectre de l'exciton*. Dans notre interprétation, l'excitation ultra-violette correspondrait au transfert d'électrons

dans la bande de conduction et à la formation simultanée de niveaux d'excitation situés en dessous de cette bande. Les bandes de luminescence apparaissent alors par suite de la recombinaison de trous et d'électrons dans la bande de valence à partir de niveaux d'exciton polarisés.

CHAPITRE VI

Conclusions.

1) *Le spectre d'absorption de lamelles monocristallines* de PbI_2 perpendiculaires à l'axe, de quelques microns d'épaisseur, est constitué d'une bande continue très intense, s'étendant du bleu-vert à l'ultraviolet.

Le spectre de réflexion de ces lamelles indique l'existence, à l'intérieur de cette bande, d'une structure de raies. L'étude spectroscopique ultérieure des couches minces confirme bien cette structure. Cependant, les longueurs d'onde des extrema de réflexion ne correspondent pas exactement aux maxima d'absorption. Ces divergences peuvent provenir du fait que les indices de réfraction des couches minces et des monocristaux ne sont pas identiques. En second lieu, nous avons suggéré que l'existence dans le spectre réfléchi d'une structure au voisinage du bord de la bande continue pouvait provenir de l'influence de la dispersion anormale qui règne près de ce bord.

2) Le spectre d'absorption aux températures $T \geqslant 77°$ K de couches minces sublimées est constitué d'une raie unique λ_1, dont la longueur d'onde dépend fortement de la température de l'échantillon pour $T > 77°$ K et d'une bande continue de plus courtes longueurs d'onde.

Lorsque la température de l'échantillon est abaissée, le coefficient d'absorption au maximum de la raie augmente considérablement, tandis que le fond continu subit une forte régression.

A 20° K et 4° K, apparaît une série de raies intenses que nous avons attribuées à l'exciton. Leurs nombres d'onde peuvent être groupés, dans l'approximation de Mott, dans la formule hydrogénoïde :

$$\nu_k = 20\,711 - \frac{1\,144}{k^2}\,(\text{cm}^{-1})\quad k = 2, 3, 4, \ldots \infty.$$

La raie λ_1 n'est pas comprise dans cette formule.

3) La raie unique précédente λ_1 constitue en réalité un doublet comme il en résulte de l'étude du *spectre d'absorption de couches sublimées*. Dans ces couches, la série hydrogénoïde de raies n'est plus observée.

4) La comparaison des spectres d'absorption fournis par des mono-

cristaux, des couches sublimées et des couches synthétiques montre que ces spectres dépendent fortement du *mode de préparation de la substance*. L'iodure de plomb étant hexagonal, ces différences peuvent provenir de microcristaux orientés au hasard, *les spectres observés étant dans ce cas composés de spectres ordinaires et extraordinaires*.

5) Nous confirmons les résultats *de photoluminescence de* PbI_2 obtenus par Féofilov et Arkhanguelskaïa (6). Nos résultats diffèrent quelque peu pour les longueurs d'onde. Les caractéristiques des bandes et raies de luminescence de PbI_2 sont identiques à celles des bandes de l'iodure d'argent. Nous les avons également attribuées à l'exciton.

6) De nos expériences, il résulte que l'iodure de plomb est luminescent, même sans activation par l'eau *et que des films constitués d'iodure de plomb incorporé à l'alcool polyvinylique, sont photosensibles*.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Des couches minces semi-conductrices d'iodure d'argent et d'iodure de plomb, homogènes et transparentes, peuvent être préparées par évaporation thermique des métaux correspondants en présence de vapeurs d'iode. Cette méthode peut être utilisée pour la préparation d'un grand nombre d'autres halogénures métalliques ; elle fournit de ce fait des bases nouvelles à l'étude théorique des réactions chimiques.

Nous avons montré que la spectroscopie par réflexion complète utilement la spectroscopie par transmission lors de la recherche des structures de bandes d'absorption, dans le cas des couches épaisses absorbantes ou des bandes intenses.

Les spectres d'absorption de l'iodure d'argent et de l'iodure de plomb en couches minces ne révèlent pas de structure particulière aux températures élevées, égales ou supérieures à la température ambiante. Aux températures de l'hydrogène et de l'hélium liquides, ces spectres deviennent complexes et sont constitués dans certains cas, de séries de raies discrètes, localisées du côté des grandes longueurs d'onde des bandes continues. Les nombres d'onde de ces raies peuvent être groupés dans des formules hydrogénoïdes. Nous avons attribué ces spectres à l'exciton, après avoir indiqué les critères à l'appui de notre interprétation.

Les spectres d'absorption des trois variétés d'iodure d'argent ont été classés pour la première fois.

Les spectres de l'exciton ont été mis en évidence, en photoluminescence, dans l'iodure d'argent. Nous avons proposé un mécanisme selon lequel l'annihilation de l'exciton pourrait être accompagnée de l'émission d'un spectre de luminescence hydrogénoïde. Ces résultats fournis-

sent des bases nouvelles aux recherches théoriques relatives à l'optique de l'état solide.

Les spectres de photoluminescence des trois variétés d'iodure d'argent ont été observés et classés pour la première fois. Ces spectres possèdent des propriétés remarquables aux très basses températures. La réabsorption par le réseau cristallin de l'énergie lumineuse émise lors des transitions radiatives a été mentionnée.

On observe dans AgI des variations, après recuit, des positions spectrales des raies et bandes d'absorption et de photoluminescence, nous avons proposé que ce phénomène résulte de l'interaction de réseaux cristallins distincts.

L'influence du mode de préparation des couches minces sur les spectres d'absorption, de réflexion et de photoluminescence a été mise en évidence de nombreuses fois.

*(Laboratoire de Spectroscopie
et d'Optique du Corps Solide
de la Faculté des Sciences de Strasbourg).*

BIBLIOGRAPHIE

(1) Berthelot. — *Ann. Chim. Phys.*, 1883 [29], **5**, 242.
(2) Brattain et Briggs. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 1705.
(3) Chalimova et Mendakov. — *Dokl.*, 1952 [4], **82**, 575.
(4) Ewles. — *Proc. Roy. Soc.*, 1938, A **1-67**, 34.
(5) Farnell, Burton et Hallama. — *Phil. Mag.*, 1950, **41**, 157.
(6) Feofilov et Ark Hanguelskaia. — *J. Phys. Rad.*, 1956, **17**, 820.
(7) Fesefeldt. — *Z. Phys.*, 1930, **64**, 623-741.
(8) Fesefeldt et Gyulai. — *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*, 1929, 226.
(9) Frenkel. — *Phys. Rev.*, 1931 [17], **37**, 1276.
(10) Fröhlich et Mott. — *Proc. Roy. Soc.*, 1939, A **1-71**, 496.
(11) Gross et Kapliansky. — *J. Phys. Techn. U. R. S. S.*, 1955, **25**, 2061.
(12) Gobrecht et Becker. — *Z. Phys.*, 1953, **135**, 553.
(13) Hilsch et Pohl. — *Z. Phys.*, 1929, **57**, 148.
(14) Hilsch et Pohl. — *Z. Phys.*, 1928, **48**, 394.
(15) Huggins. — *Phase Transf. in Solids*, London, 1952.
(16) Klick. — *Phys. Rev.*, 1953, **89**, 274.
(17) Kröger et Meyer. — *Physica*, 1954, **20**, 1149.
(18) Landolt-Börnstein. — *S. Auflage II*, 1221.
(19) Lehfeldt. — *Z. Phys.*, 1933, **85**, 717.
(20) Mayer. — *Physik Dünner Schichten*, Stuttgart, 1950.
(21) Meidinger. — *Phys. Zeitsch.*, 1939, **40**, 517.
(22) Moss. — *Photoconductivity*, Londres, 1952.
(23) Mott et Gurney. — *Electr. Proc. in Ionic Cryst.*, Londres, 1953.
(24) Nikitine et Reiss. — *C. R.*, 1956, **242**, 238.

(25) Nikitine, Reiss et Perny. — *C. R.*, 1956, **242**, 1588.
(26) Nikitine et Reiss. — *C. R.*, 1957, **244**, 1478.
(27) Nikitine, Perny et Sieskind. — *C. R.*, 1954, **238**, 67.
(28) Nikitine, Couture, Sieskind et Perny. — *C. R.*, 1954, **238**, 1786.
(29) Nikitine et Reiss. — *C. R.*, 1957, **244**, 2788.
(30) Nikitine et Reiss. — *C. R.*, 1956, **242**, 1003.
(31) Nikitine et Perny. — *J. Phys. Rad.*, 1956, **17**, 1077.
(32) Pascal. — *Chimie Minérale*. Masson, Paris.
(33) Peierls. — *Ann. Phys.*, 1932, **13**, 905.
(34) Seitz. — *Théorie Moderne des Solides*. Masson, Paris, 1949.
(35) Schneider et O'Bryan. — *Phys. Rev.*, 1937, **51**, 293.
(36) Tamman. — *Wiedm. Ann.*, 1899, **63**, 646.
Tamman. — *Z. Phys. Chem.*, 1911, **75**, 733.
(37) Tubandt et Eggert. — *Z. Anorg. Chem.*, 1920, **110**, 196.
(38) Tubandt. — *Handb. Exp. Phys.*, vol. **12**, 2e partie.
(39) Wannier. — *Phys. Rev.*, 1937, **52**, 191.

Imprimé avec les *Annales de Physique*. *Le Gérant* : G. Masson.

Dépôt légal : 1960, 4e trimestre, n° d'ordre 3380, Masson et Cie, éditeurs, Paris
Printed in France. Imprimerie Barnéoud S. A. (31.0566), Laval, n° 4163. — 11-1960.

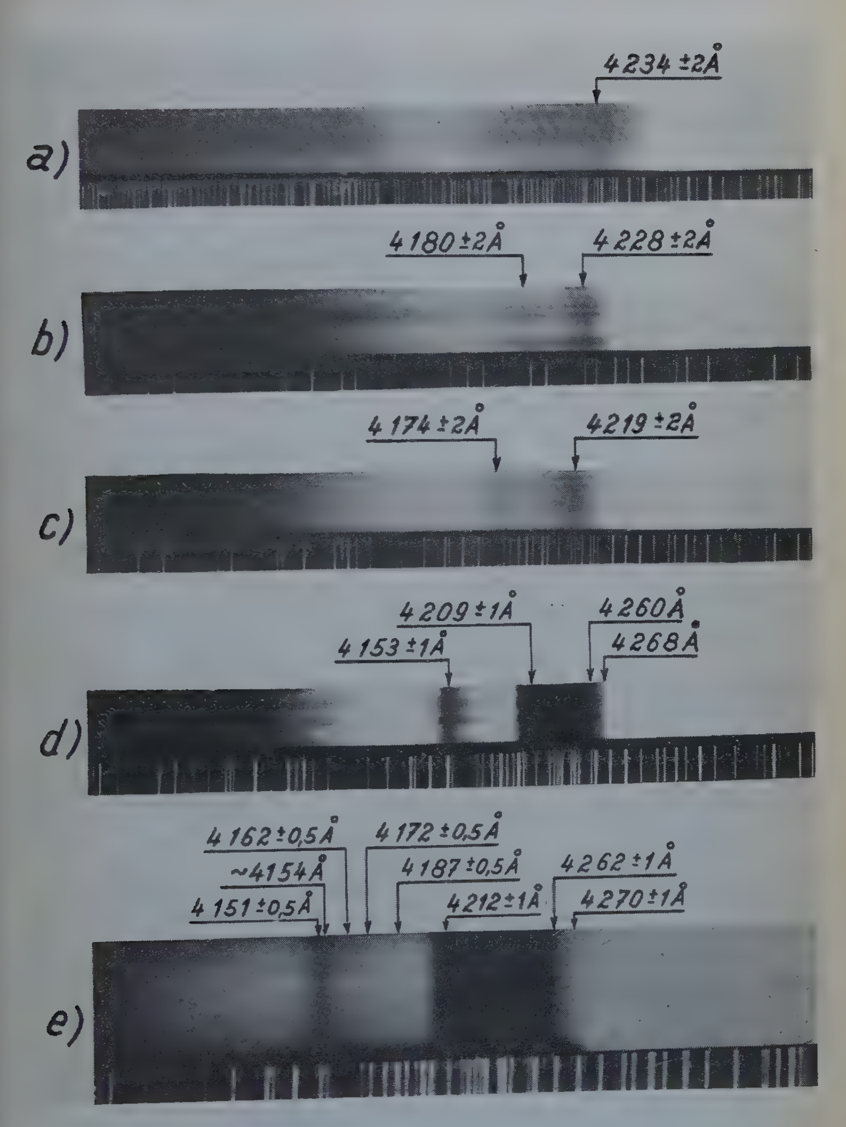


Fig. 7. — Spectres d'absorption de l'iodure d'argent (couches non recuites).

a) 289° K ; *b*) 250° K ; *c*) 194° K ; *d*) 77° K ; *e*) 4° K.

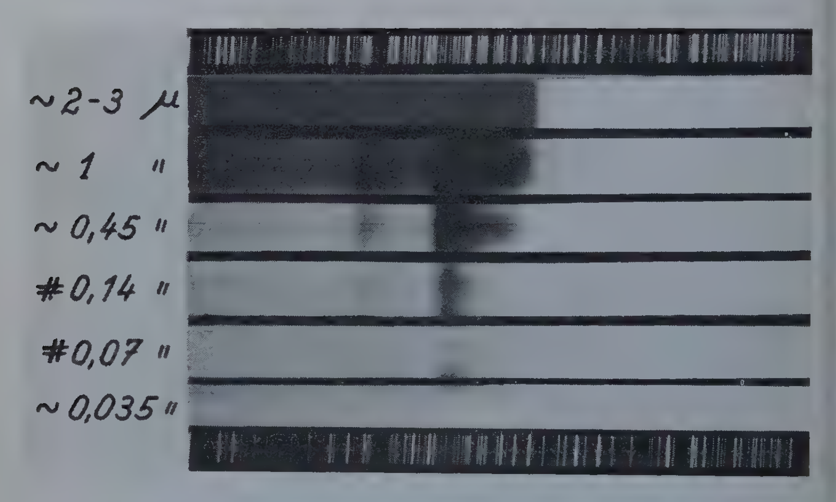
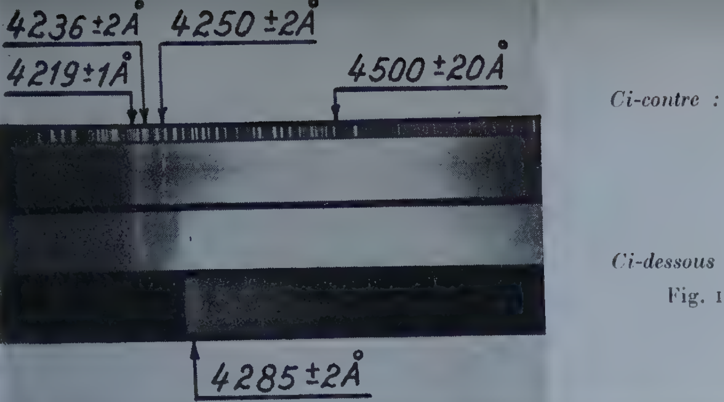


Fig. 9. — Variation du spectre d'absorption de γ-AgI à 77° K en fonction de l'épaisseur.

Fig. 16. — Spectres d'absorption à 4° K de couches déposées sur support chauffé.

a) Support à 80° C. *b*) Support à 120° C. *c*) Support à 180° C.



Ci-contre :

Fig. 10. — Spectre d'émission de γ-AgI à 4° K.

Ci-dessous :



Fig. 12. — Spectres d'absorption à 4° K des couches recuites d'AgI.

4167 Å
4268 Å
4286 Å
5005 Å
4975 Å
100°C
360°C
Trempé
Non trempé



Fig. 13. — Photoluminescence de AgI à 4° K.
a) Couche recuite à 100° C. b) Couche recuite à 180° C.
c) Couche recuite à 360° C.

Ci-contre, de haut en bas :

Fig. 17. — Photoluminescence à 4° K de couches d'AgI déposées sur support chauffé.
a) Support chauffé à 80° C. b) Support chauffé à 118° C.
c) Support chauffé à 180° C.

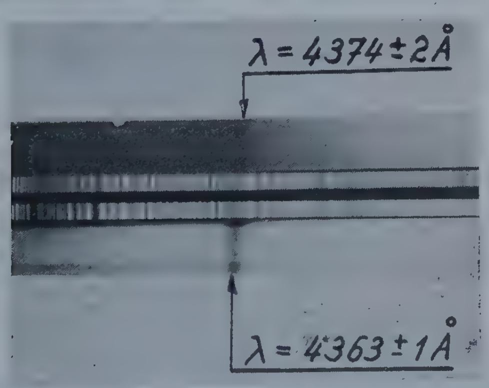
Fig. 15. — Spectres d'absorption à 77° K de β-AgI.

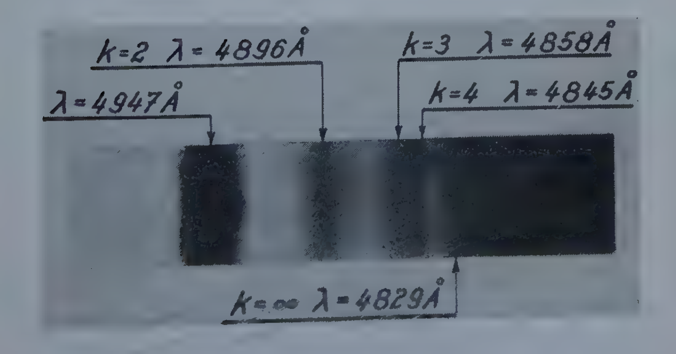
Fig. 22. — Spectre de l'exciton dans PbI_2 à 4° K.

a)
4219 Å
4286 Å
~4500 Å
~5240 Å
~6400 Å

b)
4219 Å
4250 Å
4286 Å
~4500 Å
~5240 Å

c)
4337 Å
4352 Å
4362 Å
4380 Å
4401 Å
~4650 Å
~5680 Å





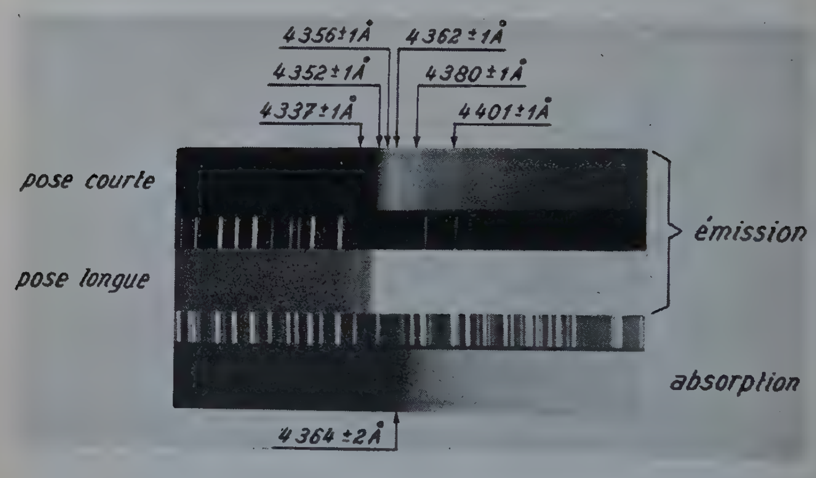


Fig. 18. — Spectres d'absorption et de photoluminescence de β-AgI à 4° K.

Fig. 24. — Variation avec l'épaisseur du spectre d'absorption de PbI_2.

Masson et Cie, Éditeurs

TABLE DES MATIÈRES

DU TOME V

Imprimé avec les *Annales de Physique*. *Le Gérant* : G. MASSON.

DÉPÔT LÉGAL : 1960, 4e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 3380, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 4163. — 11-1960